www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 26, 1964/65, no.1

Het wetenschappelijk onderzoek en het technische ontwikkelingswerk in het temperatuurgebied waarin de kookpunten van waterstof en helium liggen, worden nog steeds in vrij sterke mate geremd door de omvang en de gecompliceerdheid van de machines die nodig zijn om deze zeer lage temperaturen te bereiken. In hoofdzaak is dit werk hierdoor voorbehouden aan onderzoekers die de beschikking hebben over een speciaal ingericht kryogeen laboratorium. Het lijdt dan ook geen twijfel dat het verschijnen van een kleine, eenvoudig bedienbare, koelmachine die met een goed rendement bij 20 °K kan werken, die een temperatuur van ca. 12 °K kan bereiken, en waarmee per uur ca. 5 liter vloeibare waterstof gemaakt kan worden, vele onderzoekers zeer welkom zal zijn.

Een koudgaskoelmachine voor temperaturen tot 20 °K en lager

G. Prast

621.573

Reeds geruime tijd wordt er in Philips' Natuurkundig Laboratorium onderzoek verricht omtrent de mogelijkheden die de Stirling-cyclus biedt als proces voor het opwekken van koude. Dit onderzoek heeft reeds vrij snel geleid tot het inzicht dat dit proces zeer aantrekkelijke eigenschappen heeft, speciaal wanneer de temperatuur waarbij de koude geleverd moet worden, aanmerkelijk lager is dan die van de omgeving (in het algemeen de kamertemperatuur dus). Het bleek dan ook mogelijk een zeer handzame koelmachine te maken — de welbekende *koudgaskoelmachine* [1] — die met een goed rendement kan werken in het temperatuurgebied van −100 °C tot −200 °C (173 °K tot 73 °K). In dit gebied vallen o.a. de kookpunten van zuurstof en stikstof. Met deze machine — waarvan

Ir. G. Prast, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1] Zie hiervoor J. W. L. Köhler en C. O. Jonkers, Grondslagen van de koudgaskoelmachine, Philips techn. T. **16**, 23-43, 1954, en J. W. L. Köhler en C. O. Jonkers, Constructie van een koudgaskoelmachine, Philips techn. T. **16**, 61-71, 1954.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

thans naast de ééncilinder- ook een viercilinderuitvoering bestaat — zijn installaties gemaakt voor de produktie van vloeibare lucht en voor het afscheiden van stikstof uit lucht, welke installaties reeds op vele plaatsen in gebruik zijn. Hiernaast heeft de koudgaskoelmachine tal van andere toepassingen gevonden [2].

Samengevat, zijn de voornaamste voordelen die de koudgaskoelmachine biedt boven andere types:

1) De machine werkt met een vaste, geringe, hoeveelheid waterstof of helium, het zg. werkgas, welke hoeveelheid zich in een afgesloten ruimte bevindt zodat er geen vervuiling kan optreden.
2) De machine heeft geen kleppen.
3) Gezien de grootte van het koelvermogen heeft de machine zeer bescheiden afmetingen.
4) De machine heeft een hoog rendement.
5) De machine vergt nauwelijks bediening of onderhoud.

Na dit eerste succes is een der hoofddoelen van het onderzoek geworden na te gaan of het met behulp van het Stirling-proces mogelijk is met een goed rendement te koelen tot veel lagere temperaturen, b.v. 10 °K. Het koelgebied van een machine die dit kan, zou dan ook de kookpunten van neon (27 °K) en waterstof (20,4 °K) omvatten — dat van helium ligt bij 4,2 °K. Dit voortgezette onderzoek is met succes bekroond en heeft inderdaad geleid tot de constructie van een dergelijke machine. Deze machine, die ontworpen is voor 20 °K, maar die met een goed rendement kan werken tussen 14 °K en 60 °K, zal in dit artikel beschreven worden. De nieuwe machine is niet een verbeterde versie van de bekende koudgaskoelmachine, maar hij werkt volgens een proces dat beschouwd kan worden als een modificatie van het Stirling-proces. Alle hierboven opgesomde kwaliteiten van de gewone koudgaskoelmachine zijn echter behouden gebleven.

Zoals men zich herinnert, bestaat in een machine die volgens het „normale" Stirling-proces werkt, de ruimte die het werkgas bevat, uit twee delen, die met elkaar in verbinding staan via een zg. regenerator (*fig. 1a*). Het ene deel bevindt zich op de temperatuur T_E waarbij de koude geleverd wordt, het andere heeft de temperatuur T_C van de omgeving. Het werkgas wordt in laatstgenoemde ruimte gecomprimeerd — de compressiewarmte wordt afgevoerd door middel van koelwater in de „koeler" —, vervolgens bij het passeren van de regenerator door deze afgekoeld tot T_E en in de andere ruimte geëxpandeerd. Bij deze expansie wordt koude geleverd aan de „vriezer". Het gas gaat dan weer naar de eerste ruimte — de compressieruimte — terug, en wordt bij het passeren van de regenerator door deze verwarmd tot T_C: het neemt nl. de warmte weer op die het op de heenreis in de regenerator had achtergelaten. De laagste temperatuur die men bereiken kan, wordt bepaald door de grootte van de verliezen; men kan die uiteraard niet geheel tot nul reduceren.

In de uitvoeringsvorm die de koudgaskoelmachine uiteindelijk gekregen heeft, zijn er niet *twee* zuigers maar is er één zuiger, en wordt het transport van het gas van de ene ruimte naar de andere verzorgd door een zg. verdringer [1]. De regenerator is daarbij ringvormig, evenals de koeler en de vriezer (fig. 1*c*).

Het gemodificeerde proces nu, dat in de nieuwe machine plaatsvindt, bestaat in wezen uit een combinatie van twee van dergelijke processen, waarbij het ene proces een gedeelte van de verliezen van het tweede proces goedmaakt, zodat daarmee een lagere temperatuur kan worden bereikt dan met een enkel proces mogelijk is [3]. Dit gecombineerde proces is schematisch voorgesteld in *fig. 2*. Zoals men ziet, zijn er nu *drie* ruimten: één compressie- en *twee* expansieruimten; verder zijn er *twee* regeneratoren. Wanneer het gas uit de compressieruimte verdreven wordt, gaat een deel naar de eerste en een ander deel gelijktijdig naar de tweede expansie-

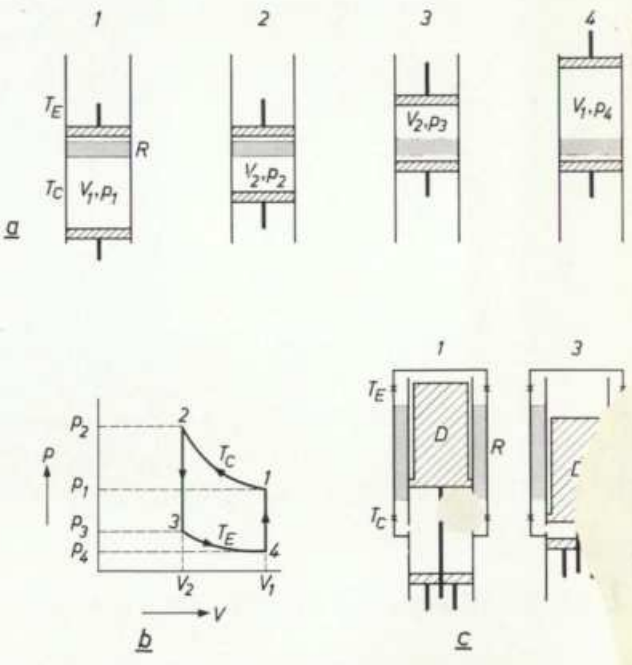

Fig. 1. *a*) Principe van de produktie van koude door middel van het Stirling-proces. Twee zuigers bewegen zich in een cilinder die een ruimte op kamertemperatuur T_C en een op de lage temperatuur T_E bevat, met daartussen een regenerator *R*. De regenerator is een ruimte die gevuld is met fijn verdeeld metaal (b.v. dunne draden). De vulling heeft een grote warmtecapaciteit en een zeer goede warmteoverdracht. Het proces bestaat uit vier fazen waarvan hier de begintoestanden, 1-4, zijn getekend.
b) Variatie van druk en volume van het werkgas. De fazen 1-2 en 3-4 verlopen isotherm, de twee andere isochoor.
c) Schema van de werkelijke uitvoering van een gewone koudgaskoelmachine. Er is slechts één zuiger; de cilinderruimte wordt in tweeën verdeeld door een zg. verdringer *D*. De regenerator is ringvormig. De kruisjes in de wanden duiden schematisch de plaats aan van de eveneens ringvormige koeler (beneden) en vriezer (boven). Zuiger en verdringer worden gedreven door middel van een krukas en bewegen vrijwel harmonisch. Dientengevolge is de cyclus die het werkgas doorloopt, niet exact gelijk aan die van fig. 1*b*.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

ruimte (de splitsing in twee fracties is schematisch aangeduid door de streeplijn). Laatstgenoemd deel passeert beide regeneratoren. Het geheel van de ruimten a_1 en b met het onder de streeplijn gelegen deel van de regenerator R_1 (geel) kan men beschouwen als de ruimte waarin zich het ene deelproces afspeelt, het geheel van a_2 en c met R_2 en het boven de streeplijn gelegen deel van R_1 (rood) als de andere. Het eerste deelproces is een normaal Stirling-proces, dat koude levert bij de temperatuur T_m van de middenruimte. Deze koude wordt niet afgevoerd maar compenseert de verliezen van R_1.

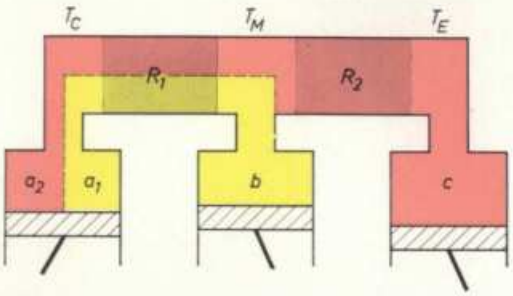

Fig. 2. Schema van de machine met *twee* expansieruimten (drieruimtenmachine). Het proces dat zich daarin afspeelt, kan gesplitst gedacht worden in twee normale Stirling-processen: het eerste in het geel gekleurde deel van de ruimten, het andere in het rode. De zuigers in de beide expansieruimten b en c bewegen in faze. De koude die het eerste proces levert, wordt geheel of gedeeltelijk gebruikt om de verliezen van R_1 te compenseren.

De laagste temperatuur die we met de in dit artikel te beschrijven (voor 20 °K ontworpen) machine tot nu toe hebben kunnen bereiken, is 10,5 °K. Als werkgas komt uiteraard alleen nog maar helium in aanmerking. Met een machine die speciaal ontworpen is voor het bereiken van een *zo laag mogelijke* temperatuur, kan men ongetwijfeld nog verder komen. Anderzijds zal het duidelijk zijn dat het bereiken van het kookpunt van helium met een dergelijke machine niet zonder meer mogelijk is, eenvoudig omdat er geen gas bestaat dat onder atmosferische druk een nog lager kookpunt heeft.

Het feit dat de machine een zeer lage temperatuur kan bereiken, kan fraai gedemonstreerd worden door op de kop van de machine een plaat niobium-tin aan te brengen. Als de temperatuur lager is dan 18 °K, is Nb-Sn supergeleidend en kan men, zoals de titelfoto toont, een magneet boven de plaat laten zweven [4]. Om dit te realiseren, is bij de machine van de foto de normale isolatieruimte van de kop vervangen door een ruimte waarbij de afstand tussen de Nb-Sn-plaat en de buitenwand slechts één mm bedraagt.

Het ontwerpen van de nieuwe machine is geheel langs theoretische weg geschied. We zijn daarbij uitgegaan van de reeds eerder door ons opgestelde theorie van de gewone koudgaskoelmachine. In deze theorie wordt enerzijds rekening gehouden met alle van belang zijnde effecten — zoals de diverse soorten verliezen, onvolkomen warmteafgifte in de regenerator, niet-ideaal gedrag van het werkgas, het vrijwel harmonisch bewegen van de zuiger, enz. — , anderzijds echter is deze theorie eenvoudig genoeg om er gemakkelijk mee te kunnen werken. De resultaten ervan bleken steeds binnen 10% overeen te stemmen met metingen aan de uitgevoerde ontwerpen. Deze theorie nu is uitgebreid tot het geval van een machine met drie ruimten. Deze uitgebreide theorie is uiteraard gecompliceerder en vereist als men er een machine mee wil ontwerpen, het gebruik van een elektronische rekenmachine. Heeft men echter eenmaal de vereiste programma's, dan kost ook het ontwerpen van een drie-ruimtenmachine niet veel tijd meer. We komen hierop in een der volgende hoofdstukken nog terug. Een bespreking van de theorie zelf valt buiten het kader van dit artikel.

In hetgeen volgt, geven we verder een wat gedetailleerder beschrijving van het gemodificeerde Stirling-proces waarop de werking van de nieuwe machine berust, een korte beschouwing omtrent het verschil tussen het gebruik van zo'n machine als „zuivere koelmachine" of als liquefactor, een beschrijving van de machine en van zijn prestaties, een vergelijking daarvan met die van andere installaties en ten slotte een overzicht van de voornaamste toepassingsmogelijkheden. Als verdere inleiding daarop volgt eerst nog een wat nadere beschouwing van de normale Stirling-cyclus, in het bijzonder ten aanzien van de laagste daarmee te bereiken temperatuur.

De minimumwaarde van T_E bij de normale Stirling-cyclus

Om te vinden welke de laagste temperatuur is die in de praktijk met een normaal Stirling-proces bereikt kan worden, moeten we nagaan hoe de (bruto)koudeproduktie en de koudeverliezen variëren met T_E. De laagst bereikbare waarde van T_E is immers die waarbij de verliezen gelijk zijn aan de koudeproduktie. Deze koudeverliezen zijn o.a. het regeneratieverlies, het geleidingsverlies en het isolatieverlies; het regeneratieverlies is van deze drie het belangrijkste. Als we het proces sterk schematiseren, kan de berekening worden uitgevoerd. We nemen aan dat een bepaalde massa gas m bij kamertemperatuur isotherm wordt gecomprimeerd tot een druk p_1, vervolgens isobaar wordt afgekoeld in een regenerator, en ten slotte bij lage temperatuur (T_E) weer isotherm word geëxpandeerd van de druk p_1

[2] Een samenvattend overzicht waarin de bouw en diverse toepassingen van de koudgaskoelmachine besproken worden, vindt men in J. W. L. Köhler, Progress in Cryogenics **2**, 41, 1960. Een voorbeeld van een kort geleden in gebruik genomen luchtsplitsingsinstallatie waarin de viercilindermachine is toegepast, vindt men in Philips techn. T. **25**, 348, 1963 (no. 10).

[3] Zie ook G. Prast, Cryogenics **3**, 156, 1963.

[4] Zie b.v. A. H. Boerdijk, Levitatie door magnetostatische velden, Philips techn. T. **18**, 109-112, 1956.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

naar een druk p_2. Bij dit proces geldt voor de bruto-koudeproduktie Q_E:

$$Q_E = \int_{p_1}^{p_2} p\,dV = mRT_E \ln p_1/p_2. \quad . \; . \quad (1)$$

De bruto-koudeproduktie is dus evenredig met de (absolute) expansietemperatuur T_E en derhalve kleiner naarmate T_E lager is.

De hoeveelheid warmte die de regenerator aan deze hoeveelheid gas moet onttrekken ten einde het gas af te koelen van T_C tot T_E, bedraagt $mc_p(T_C - T_E)$. In de praktijk gebeurt dit niet ten volle, de regenerator neemt slechts een deel η_r hiervan op en er is dus een verlies ΔQ_R aan koude, het zg. regeneratieverlies, ter grootte

$$\Delta Q_R = (1 - \eta_r)mc_p(T_C - T_E). \; . \; . \; . \quad (2)$$

De grootheid η_r draagt de naam regeneratorrendement. In de praktijk ligt η_r in de buurt van 0,99 en bedraagt het verlies dus ca. 1 %. Daar η_r en c_p nagenoeg onafhankelijk zijn van de temperatuur, is het regeneratieverlies evenredig met $(T_C - T_E)$. Voor $T_E = T_C$ is het nul en het wordt groter naarmate T_E lager is. In *fig. 3* vindt men het geschetste verloop van Q_E en ΔQ_R grafisch weergegeven. De laagste temperatuur die bereikt kan worden, is de abscis van het snijpunt van de twee lijnen. De waarde ervan kan men berekenen door de zojuist afgeleide uitdrukkingen voor Q_E en ΔQ_R aan elkaar gelijk te stellen. Rekent men met $R = 2$ J/g, $c_p = 5$ J/g (de waarde voor helium), $\ln p_1/p_2 = 0{,}7$, $T_C = 300$ °K en $\eta_r = 0{,}99$, dan vindt men voor de minimumwaarde van T_E ongeveer 10 °K. Zoals men ziet, hangt het resultaat sterk af van de waarde van η_r. In de praktijk zijn er nog andere verliezen dan de genoemde en zijn de compressie en de expansie niet isotherm. De laagste temperatuur die we tot nu toe met het normale systeem hebben bereikt, ligt dan ook hoger en wel in de buurt van 20 °K.

Uit (1) en (2) kan men afleiden dat de minimumtemperatuur die met een gewone Stirling-cyclus bereikt wordt, lager ligt naarmate:

a) het rendement η_r van de regenerator groter is,
b) de drukverhouding p_1/p_2 groter is,
c) de compressietemperatuur T_C lager is.

Van de eerste twee van deze eigenschappen kan in de praktijk nauwelijks gebruik gemaakt worden om de minimumwaarde van T_E te verlagen. Opvoeren van het rendement van de regenerator vraagt over het algemeen een groter regeneratorvolume: willen we aldus η_r opvoeren, dan komen we in strijd met eis b), die een grote drukverhouding en dus een klein schadelijk volume vraagt. De machine die 20 °K kan bereiken, is dan ook uitgevoerd met een vrijwel optimale combinatie van η_r en p_1/p_2.

De derde mogelijkheid, het verlagen van de compressietemperatuur T_C, levert moeilijkheden op met betrekking tot de afvoer van de compressiewarmte. Ligt T_C beneden kamertemperatuur, dan is er een tweede koelmachine nodig om de compressiewarmte af te voeren. Dit is natuurlijk mogelijk, en we zijn dan ook in staat geweest met een cascadesysteem van twee koudgaskoelmachines een temperatuur van 8 °K te bereiken, maar zo'n installatie is heel wat minder eenvoudig te bedienen dan een enkelvoudige machine en heeft bovendien geen erg hoog rendement. Een beter perspectief biedt, zoals ook de praktijk geleerd heeft, de meer-ruimtenmachine.

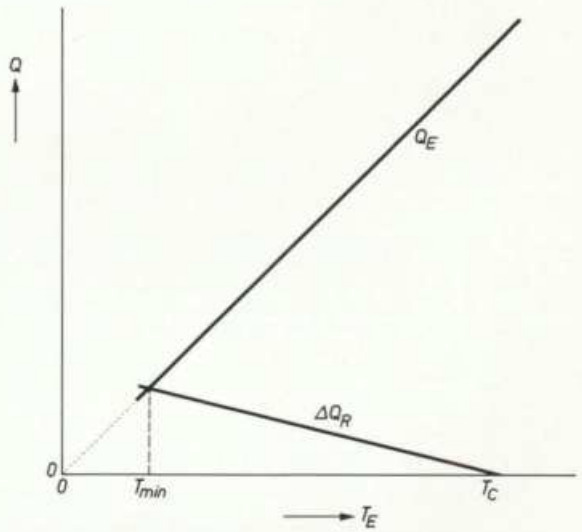

Fig. 3. Het verloop van de bruto-koudeproduktie Q_E en van het regeneratieverlies ΔQ_R als functie van de temperatuur T_E van de expansieruimte bij een gewoon Stirling-proces. Beide curven zijn rechten; het verlengde van de ene gaat door de oorsprong, de andere gaat door het punt $T_E = T_C$. De laagst bereikbare temperatuur correspondeert met de absciswaarde T_{min} van het snijpunt. Bij deze temperatuur is de gehele koudeproduktie nodig voor het compenseren van de verliezen.

Werking en eigenschappen van de meer-ruimtenmachine

Ter nadere explicatie van de merites van de gemodificeerde Stirling-cyclus, die ten grondslag ligt aan de nieuwe koudgaskoelmachine, keren we even terug naar fig. 2. We zagen daar dat de regeneratorverliezen van deel a_2-R_1-R_2-c ten dele werden goedgemaakt door de koudeproduktie van het deel a_1-R_1-b, dat koude produceert bij de tussen T_C en T_E gelegen temperatuur T_M. Uit de thermodynamica is bekend dat de produktie van koude het meest efficiënt gebeurt bij de temperatuur waarbij de koude nodig is. Dit betekent dat men de regeneratieverliezen van een Stirling-cyclus die plaatsvindt tussen T_C en T_E, in theorie het best zou kunnen compenseren met behulp van een oneindig groot aantal koudebronnen van onderling verschillende temperatuur die gezamenlijk het gehele interval

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

T_C-T_E omspannen. Door er in de praktijk één of twee te nemen, haalt men echter reeds een groot deel van de mogelijke winst binnen. In *fig. 4* vindt men het, met fig. 2 analoge, schema van een machine met *drie*

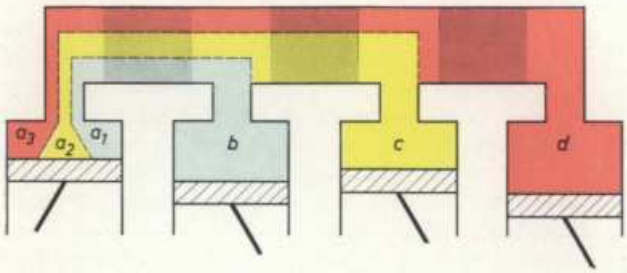

Fig. 4. Met fig. 2 analoge voorstelling van de werking van een machine met *drie* expansieruimten (vier-ruimtenmachine). De zuigers in de expansieruimten (*b* t/m *d*) bewegen weer in faze. Het proces hierin kan men gesplitst denken in drie normale Stirling-processen.

expansieruimten, een zg. vier-ruimtenmachine; hierbij wordt de voor het compenseren van de regeneratieverliezen vereiste koude dus geproduceerd bij *twee* van de tussen T_C en T_E gelegen temperaturen. In het volgende zullen we ons beperken tot de drie-ruimtenmachine.

Aan de hand van *fig. 5* zullen we thans verduidelijken hoe en in welke mate de regeneratieverliezen van een drie-ruimtenmachine door de koudeproduktie van de middencilinder (*b* in fig. 2) worden gecompenseerd en hoe daardoor de laagst bereikbare temperatuur naar een lagere waarde verschoven wordt. Hierbij denken we het proces op dezelfde wijze geschematiseerd als bij de redenering die leidde tot (1), (2) en fig. 3. De beide getrokken rechten in fig. 5 zijn dezelfde als die in fig. 3 en stellen dus het verloop met T_E voor

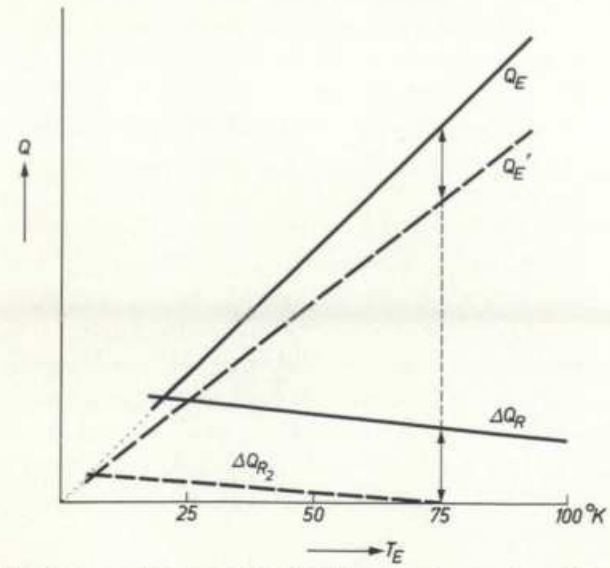

Fig. 5. Ter verklaring van het feit dat men met een drie-ruimtenmachine een lagere minimumwaarde van T_E kan bereiken (abscis van het snijpunt van de streeplijnen) dan met een machine waarin eenzelfde hoeveelheid gas een enkelvoudige Stirling-cyclus doorloopt (snijpunt van de getrokken lijnen, vgl. fig. 2).

van de brutokoudeproduktie Q_E en van de regeneratieverliezen ΔQ_R van een normaal Stirling-proces. Vatten we nu eens de situatie bij $T_E = 75$ °K in het oog, dan zien we dat de verliezen daar ca. 20% van de totale koudeproduktie uitmaken. Deze verliezen zijn dus te dekken door de koudeproduktie van slechts 20% van de totale hoeveelheid gas. We stappen nu in gedachten over naar het proces van fig. 2 en nemen aan dat deze 20% juist de hoeveelheid gas uitmaken die deelnemen aan het (normale) proces in de ruimten a_1-R_1-b met als T_M dus 75 °K. De resterende 80% gas wordt in de regenerator R_1 eveneens afgekoeld tot 75 °K en we zullen nu zien wat we daarmee kunnen doen in het tweede (normale) proces waarin we het gemodificeerde proces gesplitst denken, t.w. dat in a_2-R_1-R_2-c. De lijn die de brutoproduktie Q_E' daarvan voorstelt is, evenals de lijn van Q_E, een rechte door de oorsprong, maar heeft uiteraard een helling die 20% kleiner is. De verliezenlijn snijdt voor het tweede proces de abscis bij 75 °K — voor het deel van het proces dat zich in R_2 afspeelt de begintemperatuur — en heeft een helling die 20% kleiner is dan de lijn voor ΔQ_R. In formule (vgl. formule 2):

$$\Delta Q_{R_2} = 0{,}8\,(1-\eta_2)\,mc_p(T_M-T_E)\,. \quad . \; . \quad (3)$$

Zoals men ziet, ligt het snijpunt van de beide streeplijnen bij een lagere temperatuur dan dat van de lijnen die voor het enkelvoudige proces gelden; bij de laagste temperatuur die het enkelvoudige proces van ons voorbeeld bereiken kan, heeft het gemodificeerde nog een redelijk grote netto-opbrengst.

Koelmachine of liquefactor

Tot nu toe hebben we alleen gesproken over de mogelijkheid om de in de middenruimte geproduceerde koude te gebruiken voor het compenseren van regeneratieverliezen; de produktie van uitwendig bruikbare koude werd geacht alleen plaats te vinden in de eindruimte bij de temperatuur T_E. Het gebruik van een drieruimtenmachine op deze wijze zullen we noemen: het gebruik als „zuivere koelmachine". Men kan echter in de middenruimte ook méér gas laten expanderen dan voor het compenseren van de regeneratieverliezen nodig is, zodat ook in deze ruimte een hoeveelheid nuttig bruikbare koude geproduceerd wordt. Dit laatste is o.a. van praktisch belang bij de liquefactie van gassen waar, voorafgaand aan het eigenlijke condenseren, eerst het gas moet worden afgekoeld van kamertemperatuur tot de condensatietemperatuur. In dit geval is koude nodig bij alle temperaturen tussen kamertemperatuur en de condensatietemperatuur. Om dit afkoelen zo voordelig mogelijk te bewerkstelligen, zou men weer, juist zoals we in de inleiding schetsten voor het compenseren van de regeneratieverliezen, een on-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

eindige reeks koudebronnen moeten hebben, die ieder werken bij een van de temperaturen van het interval. Indien in al deze bronnen een Carnot-proces zou plaatsvinden, dan zou de koudeproduktie voor de liquefactie op de meest efficiënte wijze plaatsvinden. Het is duidelijk dat ook hier dus winst te boeken valt door de koude vereist voor het afkoelen niet alleen te produceren bij de laagste temperatuur van het te doorlopen interval, maar door ook de middentrap van de machine koude te laten leveren. Berekening leert dat b.v. het afkoelen en condenseren van waterstof — condensatietemperatuur 20,4 °K — vereist:

a) met een oneindige reeks Carnot-processen . . . 14×10^6 J/kg,
b) met een ideale zuivere koelmachine 62×10^6 J/kg,
c) met één tussentemperatuur . . . . 27×10^6 J/kg.

Berekent men bij welke tussentemperatuur het nuttig effect het grootst is, dan vindt men voor $T_E = 20$ °K dat deze zowel bij gebruik als „zuivere koelmachine" als bij gebruik als liquefactor ongeveer 80 °K moet zijn. Uit de gelijkheid van beide T_M-waarden blijkt duidelijk dat het voor het ontwerp verschil maakt voor welk doel de machine bestemd is; eenzelfde machine kan uiteraard bij bepaalde T_E en bepaalde T_M niet aan de middentrap twee verschillende nettokoudeprodukties hebben.

Bij afkoelen door middel van een oneindige reeks Carnot-processen zou het vloeibaar maken van een gas met soortelijke warmte c_p, condensatiewarmte r en kookpunt T_{vl} per gram een energie Q_{min} eisen die met goede benadering gegeven wordt door de formule:

$$Q_{min} = -c_p \int_{T_0}^{T_{vl}} \frac{T_0-T}{T}\,dt + r\frac{T_0-T_{vl}}{T_{vl}}. \quad . . . . . (4)$$

Hierin is $(T_0-T)/T$ de reciproke waarde van het rendement van een Carnot-proces dat plaatsvindt tussen de temperatuur T_0 (in ons geval de omgevingstemperatuur) en T. (De toegepaste benadering bestaat hierin dat c_p als constant beschouwd is. Voor temperaturen vlak boven T_{vl} is dat niet het geval.) Stelt men T/T_0 voor door τ, en voert men de integratie uit, dan volgt uit formule (4):

$$Q_{min} = c_p(T_0-T_{vl})\left(\frac{\tau}{\tau-1}\ln\tau-1\right) + r(\tau-1). \quad . . (5)$$

Gebruiken we daarentegen een zuivere koelmachine — die dus alle koude moet leveren bij T_{vl}; dit is de meest ongunstige situatie —, dan kost afkoelen plus condenseren per gram een energie Q_{max} die volgt uit:

$$Q_{max} = \{c_p(T_0-T_{vl}) + r\}(\tau-1).$$

Met één tussentemperatuur is Q_1, de voor afkoeling plus liquefactie per gram vereiste koude:

$$Q_1 = c_p(T_0-T_m)\frac{T_0-T_m}{T_M} + \\ + c_p(T_M-T_{vl})\frac{T_0-T_{vl}}{T_{vl}} + r\frac{T_0-T_{vl}}{T_{vl}}. \quad . . (6)$$

Berekent men voor welke T_M deze uitdrukking minimaal wordt, dan vindt men:

$$T_M = \sqrt{T_0T_{vl}}. \quad . . . . . (7)$$

Voor deze waarde van T_M geldt:

$$Q_1 = c_p\left\{2T_0\sqrt{\frac{T_0}{T_{vl}}} - 3T_0 + T_{vl}\right\} + r\frac{T_0-T_{vl}}{T_{vl}}. \quad (8)$$

Passen we het bovenstaande toe op het vloeibaar maken van waterstof ($T_{vl} = 20{,}4$ °K), dan vinden we de getallen van de drie hierboven besproken voorbeelden.

Daar de afkoeling en de condensatie onder constante druk geschieden, kan men de hoeveelheid koude die de beide trappen in een bepaald geval moeten leveren, gemakkelijk berekenen uit de massa m en het desbetreffende enthalpieverschil van het te condenseren gas. (Volgens de thermodynamische definitie is het verschil in enthalpie H gelijk aan de onder constante druk toegevoerde warmte.) De middentrap, die een temperatuur van ca. 80 °K heeft, moet derhalve leveren: $m(H_{300} - H_{80})$, en de eindtrap: $m(H_{300} - H_{vl})$. Voor waterstof is het eerste bedrag ongeveer driemaal zo groot als het tweede, d.w.z. voor het afkoelen en condenseren van waterstof moet de nettoproduktie van de middentrap bij 80° ca. driemaal zo groot zijn als die van de eindtrap bij 20 °K.

Ontwerp en eigenschappen van de nieuwe machine

Bij het ontwerp van het prototype van de drie-ruimtenmachine werd als werktemperatuur van de eindtrap 20 °K gekozen, met als eis dat het rendement als zuivere koelmachine goed moest zijn, maar dat de machine ook als waterstofliquefactor redelijk moest voldoen.

Zojuist hebben we gezien dat deze twee toepassingen als men het hoogste rendement wil bereiken, in principe verschillende machines vereisen. Er moest daarom een compromis gezocht worden. De procedure hiervoor is geweest dat eerst, met behulp van een elektronische rekenmachine, een zuivere koelmachine is ontworpen die een zo groot mogelijk rendement had bij 20 °K. Hiertoe werden, uitgaande van een door schatting verkregen ontwerp, successievelijk alle belangrijke parameters veranderd in een richting die verhoging van het rendement gaf. Van het aldus verkregen ontwerp zijn de karakteristieken berekend. Dat zijn de krommen die het verloop aangeven van de nettokoudeprodukties q_E en q_M van de beide ruimten als functie van de temperatuur van de middenruimte.

Uit wat in het vorige hoofdstuk besproken is, valt af te leiden dat de karakteristieken kunnen worden gewijzigd door verandering van de afmetingen van de tussenexpansieruimte. Uitgaande nu van het geoptimaliseerde geval hebben we deze afmetingen zodanig gewijzigd dat een q_E-karakteristiek werd verkregen die nagenoeg horizontaal verliep. De nettoproduktie van de eindtrap van de nieuwe machine wordt dus vrijwel niet beïnvloed door de waarde van T_M, d.w.z. door de hoeveelheid koude die onttrokken wordt aan de middentrap.

De constructie van de machine is geheel anders dan fig. 2 mogelijk suggereert. Er is slechts één zuiger en ook maar één verdringer, die echter uit twee gedeelten bestaat met verschillende diameter. Door deze kunst-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

greep konden met één verdringerlichaam beide expansieruimten verkregen worden. In *fig. 6* vindt men naast elkaar de schematische doorsnede van de nieuwe machine en die van de enkelvoudige machine met verdringer.

Het voordeel dat men bij de enkelvoudige machine door de constructie met verdringer heeft, nl. compacte bouw en gering drukverval over de verdringerafdichting, is ook hier aanwezig. Bovendien kan bij deze uitvoeringsvorm, waarbij er dus slechts één verdringer is, het drijfwerk gelijk zijn aan dat van de enkelvoudige machine.

De verdere bouw van de machine met zijn twee vriezers en zijn isolatieruimten om de koudste vriezer blijkt duidelijk uit de tekening en de foto (*fig. 7*).

De karakteristieken

Bij het prototype van de machine hebben we, ten einde de karakteristieken te kunnen meten, de beide vriezers voorzien van een elektrische stookdraad. Dit biedt de mogelijkheid in een groot temperatuurgebied de nettokoudeproduktie te meten. Praktisch doet men eigenlijk het omgekeerde: door de keus van de stroom in ieder van de stookdraden kiest men q_E en q_M en gaat na op welke waarden van T_E en T_M de machine zich daarbij instelt. Met deze meetmethode kan een relatief hoge graad van nauwkeurigheid worden bereikt omdat men de vriezers hierbij in principe onbeperkt goed kan isoleren.

De resultaten van de metingen vindt men samengevat in *fig. 8*. Zoals men ziet, verlopen de curven $q_E(T_M)$ vrijwel horizontaal; de produktie van de eindtrap

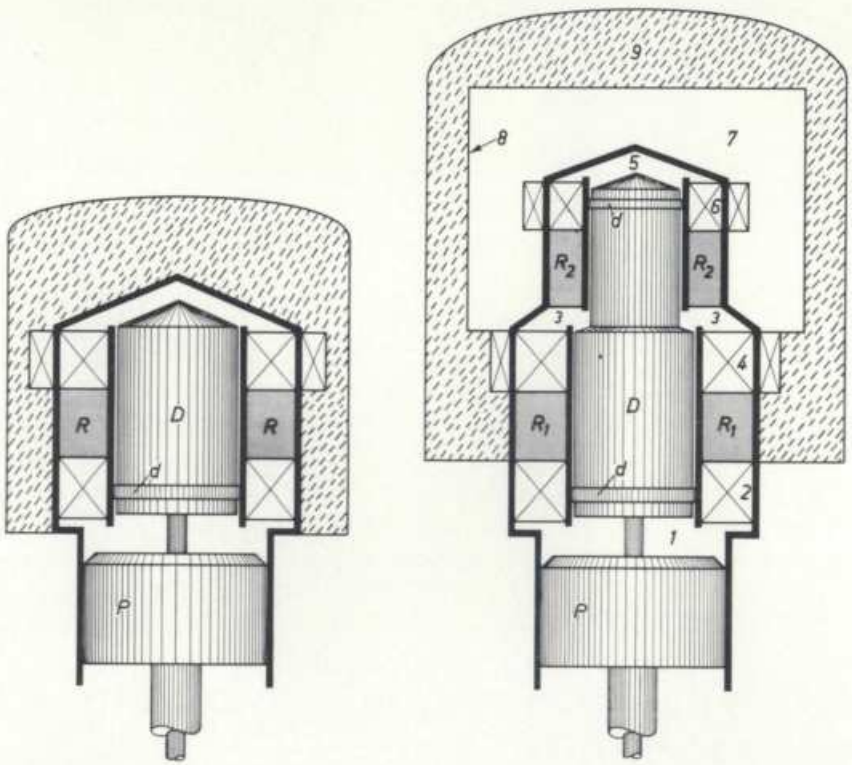

Fig. 6. Schematische doorsnede van de nieuwe machine. Ter vergelijking is links een doorsnede van de gewone koudgaskoelmachine gegeven. *P* zuiger. *D* verdringer; in de nieuwe machine bestaat deze uit twee delen met verschillende diameter. *d* zuigerveren van *D*. *1* compressieruimte. *2* bijbehorende koeler. R_1 eerste regenerator. *3* tussen-expansieruimte. *4* bijbehorende vriezer; deze wordt alleen gebruikt wanneer ook de middentrap koude moet leveren. R_2 tweede regenerator. *5* expansieruimte. *6* bijbehorende vriezer. *7* hoogvacuümruimte waardoor R_2, *5* en *6* geïsoleerd worden. *8* scherm op temperatuur T_M ter beperking van de stralingsverliezen. *9* ruimte (laag vacuüm) gevuld met poeder voor warmte-isolatie.

wordt nagenoeg niet beïnvloed door die van de middentrap.

Uit deze karakteristieken kan men ook gemakkelijk afleiden welke de produktie van de machine is wanneer men deze gebruikt als „zuivere koelmachine". Men hoeft daartoe slechts voor de desbetreffende waarde van T_E op te zoeken hoe groot q_E is bij de T_M-waarde waarvoor q_M gelijk nul wordt — het linker uiteinde van de q_E-krommen in fig. 8. In *fig. 9* vindt men deze q_E-waarden uitgezet tegen T_E. Bij 12 °K is q_E gelijk nul; dit is blijkbaar de laagst bereikbare temperatuur. Daarboven verloopt de curve tamelijk steil. Bij 20 °K wordt reeds 100 W aan koude geproduceerd. Dank zij deze grote produktie is de tijd die na het inschakelen van

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

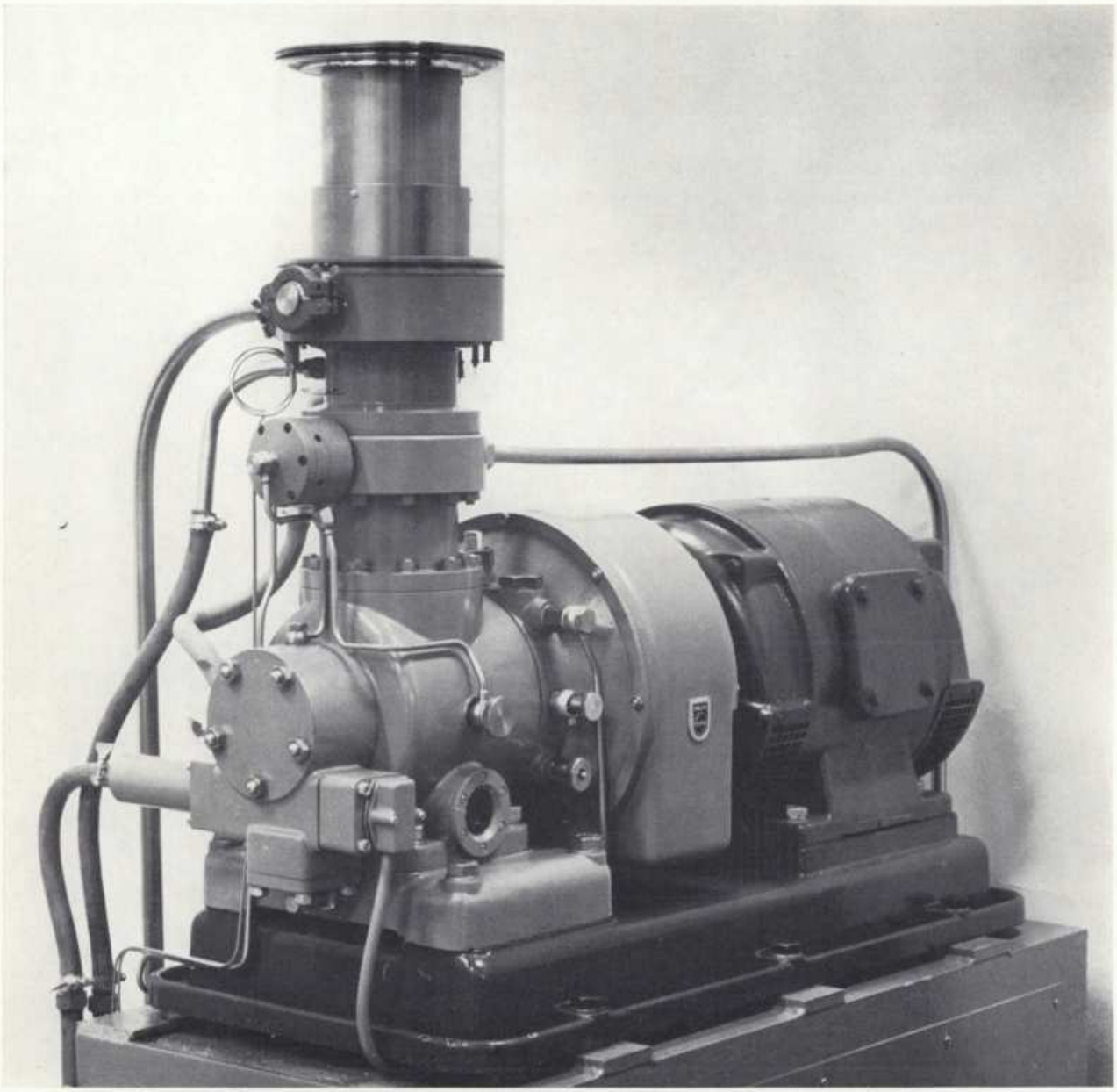

Fig. 7. De nieuwe machine. De isolerende wand (9 in fig. 6) van de geëvacueerde ruimte die de koudste expansieruimte omgeeft, is vervangen door een wand van plexiglas om het verspringen van de cilinderdiameter zichtbaar te maken.

de machine verloopt voordat een bepaalde lage temperatuur bereikt is, uitermate kort.

Daar bij de meting van de karakteristieken voor iedere ingestelde waarde van q_E ook het asvermogen N van de machine werd gemeten, kon ook het rendement η worden berekend en hieruit de verhouding van η tot het rendement η_C van een tussen dezelfde temperaturen verlopend Carnot-proces. Voor dit relatief rendement geldt:

$$\frac{\eta}{\eta_C} = \frac{q_E}{N} \times \frac{T_0 - T_E}{T_E}.$$

Het resultaat van deze berekeningen vindt men eveneens in fig. 9 weergegeven (de streeplijn). Men ziet dat de machine bij de werktemperatuur waarop het ontwerp gebaseerd was (20 °K), de genoemde 100 W koude levert met een relatief rendement van 17 %.

Tot slot zij nog vermeld dat de krommen van fig. 8 en fig. 9 gelden voor een gemiddelde druk van het werkgas van 30 atm en een toerental van 1500 omw/min. Kiest men beide grootheden wat kleiner, dan wordt het rendement wat groter maar de produktie wat kleiner.

Vergelijking met andere installaties

Het belangrijkste voordeel van de nieuwe machine ten opzichte van andere installaties die koude leveren bij dezelfde temperatuur is de eenvoud van de machine. Allerlei onderdelen die de andere installaties gecompli-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

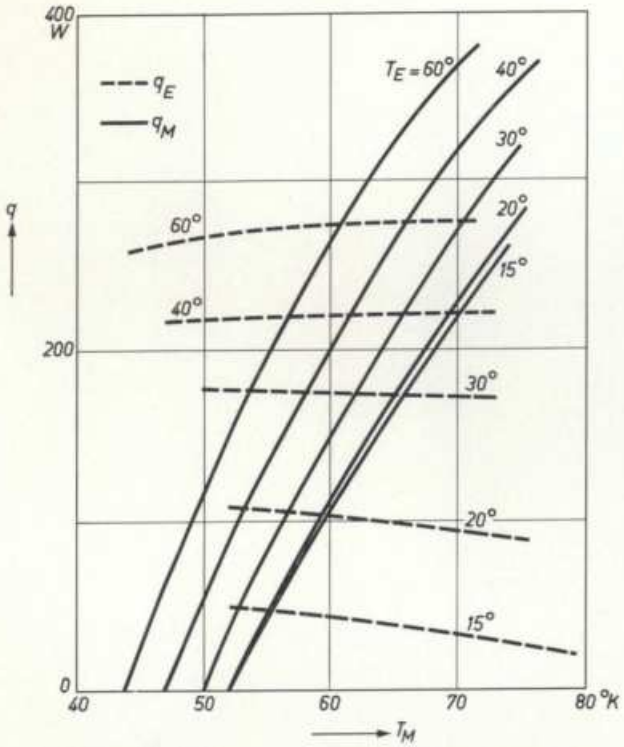

Fig. 8. De karakteristieken van de machine. De getrokken lijnen representeren het verloop van q_M bij de bijgeschreven waarden van T_E, de streeplijnen dat van q_E. Laatstgenoemde curven lopen nagenoeg horizontaal, wat gunstig is bij gebruik voor liquefactie van gassen. De curven gelden voor een gemiddelde druk van het werkgas (helium) van 30 atm en een omwentelingssnelheid van 1500 omw/min.

ceerd maken, zoals compressoren, tegenstroomwarmtewisselaars, expansiemachines, voorkoelbaden, en smoorkranen, die altijd regeling vereisen, ontbreken hier. In onze machine vindt de compressie, expansie en warmte-uitwisseling gecombineerd plaats in één geheel, waardoor alle processen automatisch op elkaar afgestemd zijn. Ten slotte hoeft, bij de liquefactie van waterstof, dit gas niet sterk gecomprimeerd te worden — desgewenst zelfs in 't geheel niet — wat een belangrijk voordeel is.

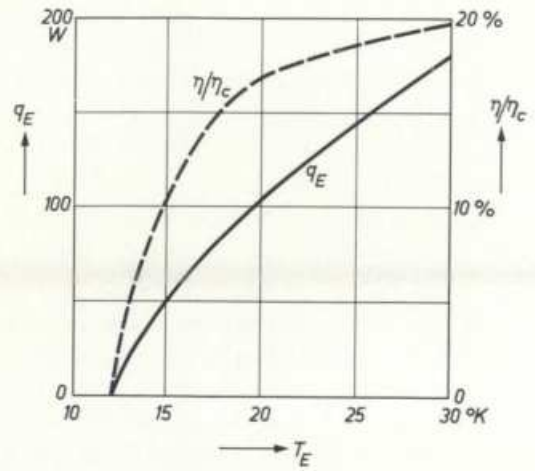

Fig. 9. Het verloop met T_E van de netto-koudeproduktie q_E en van het rendement η (als fractie van het Carnot-rendement η_C) wanneer aan de middenvriezer geen koude wordt onttrokken (gebruik als „zuivere koelmachine"). De nettoproduktie is nul bij $T_E = 12$ °K; dit is dus de laagst bereikbare temperatuur. Daarboven neemt de koudeproduktie met stijgende temperatuur snel toe.

De hierboven opgesomde voordelen zijn niet verkregen ten koste van het rendement. Zoals werd vermeld, is het rendement van onze installatie als zuivere koelmachine 17% van het Carnot-rendement bij 20 °K; hadden we voor het ontwerp niet het vermelde compromis gekozen, maar dat voor een zo gunstig mogelijke koelmachine, dan was blijkens onze berekeningen het rendement ca. 21% geweest. Deze getallen blijken niet ongunstig af te steken bij die van vergelijkbare installaties. Zo is er een koelmachine beschreven die speciaal gebouwd is voor het compenseren van de warmteverliezen van een waterstofbellenvat [5] en die bij 27 °K een koudeproduktie van 300 W heeft. Volgens een berekening die de bouwers zelf als wat optimistisch kwalificeren, is het relatieve rendement daarbij 20%. Het relatieve rendement van onze machine is bij deze temperatuur 19%. Verder is er een drietrapskoelsysteem beschreven [6] met een relatief rendement van 4,1% bij 14 °K. Onze machine heeft bij die temperatuur een relatief rendement van 8%.

Ook als waterstofliquefactor behoort onze machine tot de gunstigste. De tot nu toe gebouwde liquefactors verbruiken een vermogen dat 8 tot 10 maal zo groot is als de theoretische minimumwaarde [7]. Dit komt neer op 1,85 tot 2,3 kWh/l. Het verbruik van onze machine is 1,9 kWh/l.

Toepassingsmogelijkheden

In het voorgaande hebben we gezien dat we met de nieuwe koudgaskoelmachine een bijzonder eenvoudige koelmachine hebben verkregen die gebruikt kan worden tot ongeveer 12 °K, en die in het gebied van 14 tot 60 °K een bijzonder goed rendement heeft. Een dergelijke machine kan in principe worden toegepast als men een temperatuur in dit gebied wil handhaven of iets tot die temperatuur wil afkoelen.

Met betrekking tot de toepassing van de nieuwe machine als zuivere koelmachine, kunnen we allereerst denken aan het hercondenseren van waterstof (of neon) die verdampt is uit een koelbad, een voorraadtank, een bellenvat enz. Speciaal bij waterstof kan dit van belang zijn indien bij de liquefactie de verhouding van de concentraties van ortho- en parawaterstof niet in overeenstemming is gebracht met de nieuwe tempera-

[5] D. B. Chelton, J. W. Dean en B. W. Birmingham, NBS Technical Note 38.
[6] H. O. McMahon, Cryogenics **1**, 65, 1960.
[7] Zie b.v. Cryogenic technology, onder redactie van R. W. Vance, Wiley, New York 1963, hfdst. 2.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

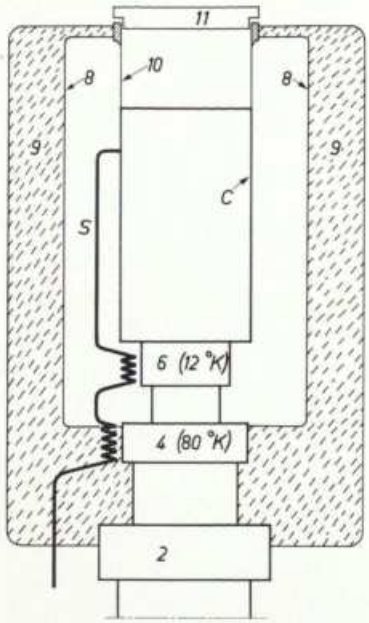

Fig. 10. Schematische doorsnede van een direct op de machine gemonteerde meetkryostaat. De cijfers hebben dezelfde betekenis als in fig. 6. De meetruimte *C* wordt gevormd door een koperen bus met een diameter van 11 cm en een hoogte van 30 cm. *S* toevoerleiding voor waterstof- of neongas. *10* cilinder van materiaal met geringe warmtegeleiding. *11* deksel.

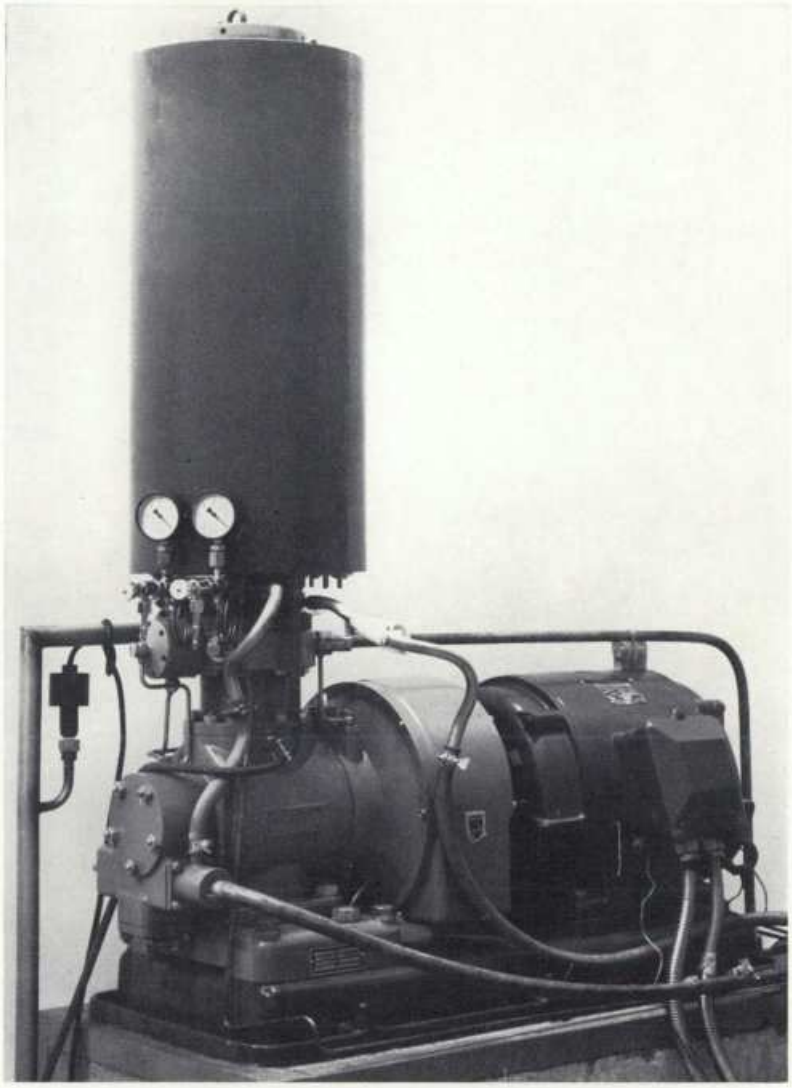

Fig. 11. De meetkryostaat van fig. 10 gemonteerd op de drie-ruimtenmachine.

tuur (bij 300 °K 25% para-, bij 20 °K 99%). De omzetting blijft dan in de geproduceerde vloeistof nog urenlang doorgaan, waarbij warmte vrijkomt [8]. De machine kan als hercondensor gebruikt worden bij iedere temperatuur tussen 14 en 30 °K. Uit fig. 9 is af te lezen hoe groot de koudeproduktie bij een bepaalde temperatuur is.

Voor onderzoek bij lage temperaturen is het niet persé nodig om te werken met een kryostaat die op temperatuur gehouden wordt door het verdampen (verkoken) van een vloeistof. Men kan ook werken met een kryostaat die direct op de kop van de machine is gemonteerd en door geleiding koud wordt gehouden. Dit heeft als voordelen dat de kryostaat over het gehele gebied tussen 12 en 300 °K kan worden gebruikt en dat de afkoeling veel sneller gaat. Een nadeel is dat de kryostaat mechanisch stijf met de machine verbonden is, en dus meetrilt. Er zullen echter vele metingen zijn waarbij dit geen bezwaar is. Een schematische tekening van een dergelijke meetkrysotaat vindt men in *fig. 10* en een foto in *fig. 11*. Belangrijke voordelen zijn nog dat de installatie zeer eenvoudig is, dat de koude ruimte gemakkelijk toegankelijk is omdat we niet zo zuinig met de koude behoeven te zijn, en dat de temperatuur snel gevarieerd kan worden, b.v. van 80 naar 12 °K in 11 minuten.

Een betrekkelijk recente toepassing van koude is het evacuëren van een ruimte door vastvriezen van gas (Engels: cryopumping). Ook hiervoor is de nieuwe machine zeer geschikt. Daar stikstof, en vele andere gassen, bij 20 °K een dampdruk hebben van ca. 10^{-9} mm Hg of nog minder, kan men met behulp van de machine een zeer goed vacuüm maken. Deze methode van pompen is aangewezen als het evacuëren niet lang mag duren of als, met handhaving van een druk van 10^{-3} tot 10^{-6} mm Hg, grote hoeveelheden vrijkomend gas moeten worden verwijderd; de voor dit laatste vereiste pompsnelheid is met de conventionele wijze van pompen meestal niet bereikbaar. Een groot voordeel

[8] Men vindt dit verschijnsel o.m. behandeld in R.B. Scott, Cryogenic Engineering, Van Nostrand, Princeton 1959 of in S. Flügge, Handbuch der Physik XIV, Springer, Berlijn 1956.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van het pompen door middel van koude is dat de „pomp" geen verontreinigingen (zoals olie of kwik) in de te evacuëren ruimte brengt.

Op de mogelijkheid van toepassing als waterstofliquefactor en het grote belang hiervoor van de aanwezigheid van de middentrap, werd reeds gewezen. Doordat de machine koude kan leveren bij 20,4 °K, kan de waterstof onder een druk van 1 atm gecondenseerd worden; gelijk reeds vermeld werd, is compressie niet noodzakelijk. De hoeveelheid vloeibare waterstof die de machine kan leveren, bedraagt ongeveer vijf liter per uur. Natuurlijk kan met de machine ook neon gecondenseerd worden.

Een volgende toepassing is het gebruik van de machine als voorkoeler voor een heliumliquefactor. De twee trappen van de machine worden dan gebruikt in plaats van het stikstof- en het waterstofbad van de conventionele heliumliquefactors (*fig. 12*).

Behalve als liquefactor kan een dergelijk geheel ook gebruikt worden als koelaggregaat. Het is moeilijk op te geven hoeveel koude zo'n opstelling bij 4,2 °K kan leveren, omdat dit voornamelijk afhangt van de heliumcompressor en van de kwaliteit van de warmtewisselaars. In theorie kan er echter bij 4,2 °K bijna evenveel koude gemaakt worden als de kop van de machine levert, en wel omdat een Joule-Kelvinsysteem in principe niets anders is dan een koudetransportsysteem. Als de kop op 20 °K gehouden wordt, is dit dus 100 W. Daartoe moet echter, aangezien het maximale integrale Joule-Kelvineffect bij 20 °K 11,4 J/g is, het helium in het circuit worden rondgepompt met een debiet van ca. 9 gram per seconde. Hiervoor is een vrij grote compressor nodig.

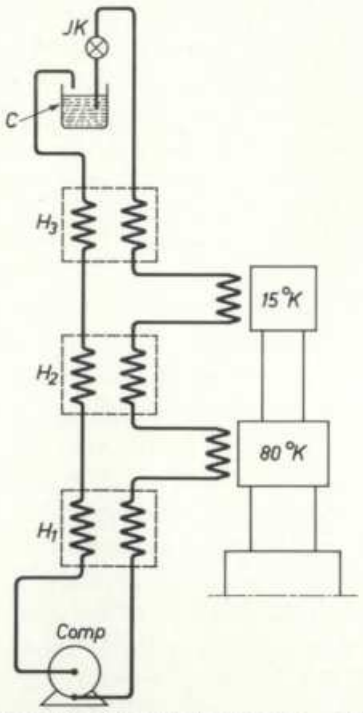

Fig. 12. Schema van een helium-liquefactor — of koelinstallatie voor 4,2 °K — bestaande uit een drie-ruimtenkoudgaskoelmachine (rechts), enige warmtewisselaars *H*, een Joule-Kelvin-systeem (smoorkraan) *JK* met heliumvat *C*, en een compressor *Comp*. Heliumgas wordt door de compressor samengeperst tot b.v. 20 atm en bij het passeren van de beide vriezers van de koelmachine afgekoeld: door de eerste tot ca. 80 °K, door de tweede tot ca. 15 °K. In de smoorkraan *JK* expandeert het tot één atm, waarbij het verder afkoelt zodat een deel condenseert. Dit deel komt in het vat *C* terecht. Het gasvormige deel stroomt terug naar de compressor en geeft daarbij in de warmtewisselaars H_1 t/m H_3 zijn koude grotendeels af aan het gas dat in het andere deel van het circuit op weg is naar de smoorkraan.

Een eenvoudige experimentele opstelling volgens dit principe is gemaakt met een kleine compressor en zeer eenvoudige warmtewisselaars. Deze opstelling heeft bij 4,2 °K een koudeproduktie van ongeveer 4 W. Het relatieve rendement is 3,75%, wat voor een dergelijke eenvoudige opstelling een zeer bevredigende waarde is [6]. Dit eenvoudige heliumsysteem is uitgevoerd als kryostaat en is geschikt voor het koudhouden van masers, kryotrongeheugens, supergeleidende spoelen enz.

Resumerend kunnen we zeggen dat een nieuw type koelmachine is ontwikkeld die het temperatuurgebied dat de volgens het Stirling-proces werkende Philips koelmachines beslaan, naar beneden uitbreidt tot 12 °K. De machine heeft rondom 20 °K een grote produktie en een relatief hoog rendement; verder neemt ze bijzonder weinig ruimte in. Het voornaamste voordeel ervan is echter de grote eenvoud van het systeem, waardoor onderhoud nauwelijks nodig is, en de bediening gereduceerd is tot aan- en afzetten.

Door de nieuwe machine wordt een temperatuurgebied ontsloten dat tot nu toe vrijwel alleen toegankelijk was voor onderzoekers in kryogene laboratoria.

Samenvatting. Het rendement bij lage temperatuur van een koelmachine gebaseerd op het Stirling-proces kan men verbeteren en de minimumtemperatuur verlagen door de regeneratieverliezen deels te compenseren met behulp van een reeks additionele expansieruimten waarvan de temperatuur ligt tussen de kamertemperatuur en die van de laatste expansieruimte. Het werkgas stroomt na de compressie door een regenerator en komt in de eerste hulpexpansieruimte terecht, maar een deel ervan gaat door een tweede regenerator naar de volgende expansieruimte enz. Beschreven wordt een machine met één extra-expansieruimte, de zg. drie-ruimtenmachine. De gunstigste werktemperatuur hangt af van de vraag of de extra-ruimte koude moet leveren, zoals bij de liquefactie van gassen, of niet. De machine is zo ontworpen dat bij 20 °K de koudeproduktie (100 W) met een goed rendement geschiedt (17% van het Carnot-rendement), maar dat hij ook redelijk voldoet als waterstofliquefactor (produktie 5 l/h). De machine heeft een cilinder waarvan op halve hoogte de diameter verspringt en waarin zich een getrapte verdringer beweegt; de tussenexpansieruimte is het wijde deel van de cilinder waarin zich het dunne deel van de verdringer beweegt. De laagst bereikbare temperatuur is ca. 12 °K.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Fazenleer

I. Inleidende beschouwingen over unaire en binaire systemen

J. L. Meijering

541.12.01

De staaltjes van hoogste kunnen waarmee de techniek ons zo vaak imponeert, zijn slechts mogelijk bij een degelijk fundament. Wij hebben het nuttig geacht eens de aandacht te vestigen op de tak van wetenschap die, door de materiaalbeheersing waartoe hij ons in staat stelt, als een der belangrijkste hulpwetenschappen voor de techniek mag gelden — de fazenleer.

Nederlanders — het zij met gepaste trots vermeld — hebben sterk hun stempel op deze tak van wetenschap gedrukt; namen als Bakhuis Roozeboom, Van der Waals en Van Laar zal men in elk leerboek der fazenleer herhaaldelijk aantreffen. In de persoon van Prof. dr. Meijering, in 1960 eervol onderscheiden met de Bakhuis Roozeboom medaille, heeft zich deze traditie voortgezet. Wij zijn er erkentelijk voor dat wij Prof. Meijering bereid hebben gevonden een artikel over de fazenleer voor ons te schrijven.

Het artikel wordt in drie delen gepubliceerd, waarvan hieronder het eerste deel volgt. Er is in dit artikel niet de gebruikelijke weg gevolgd de fazenregel van Gibbs voorop te stellen. Het leek de schrijver uit didactisch oogpunt beter het streven naar een minimale vrije enthalpie als uitgangspunt te nemen — waarbij dan trouwens de fazenregel als vanzelf te voorschijn komt. De fazenregel vormt weliswaar het 't best in bondige vorm weer te geven resultaat van het werk van Gibbs, maar hij is zeker niet de quintessens ervan.

Wie zich van de fazenleer de voorstelling heeft gemaakt van een met bijna wiskundige strengheid opgebouwde wetenschap, zal deze voorstelling in dit artikel bevestigd zien. Doch tevens zal hij, mede dank zij het vermogen van de auteur om van verschijnselen hun „pendant" te ontdekken, de fazenleer kunnen ervaren als een wetenschap waarin ook ruimte is voor een speelser element.

Het gehele gamma van industriële activiteiten, te beginnen met het wetenschappelijke onderzoek tot aan de fabricage van produkten, steunt voor een deel, voor een groter deel dan men zich doorgaans realiseert, op kennis van heterogene systemen.

De kennis van heterogene systemen, ofwel de fazenleer, is de leek in het algemeen weinig vertrouwd, het is voor hem bij uitstek een terrein van enkele specialisten. Wij beogen met dit artikel deze kennis meer toegankelijk te maken voor de leek, te laten zien hoe ook hij haar in voorkomende gevallen uit zijn praktijk zou kunnen hanteren. Zo zullen we, in een misschien wat bonte opeenvolging, eenvoudige verbanden verduidelijken, vuistregels uitwerken en toepassen, en korte berekeningen geven. Het speciale doel van dit artikel maakt dat het in opzet anders is — en moet zijn — dan de meeste leerboeken en artikelen op dit gebied.

Prof. dr. J. L. Meijering, destijds medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven, thans hoogleraar in de Anorganische Scheikunde en de Metaalkunde aan de Technische Hogeschool te Delft.

De reeds gebruikte begrippen „heterogeen" en „faze" moeten we nog definiëren. Een heterogeen systeem is een systeem waarin men verschillende fazen kan onderscheiden. Binnen elke faze zijn — in evenwichtstoestand — de chemische samenstelling, de structuur en de macroscopische eigenschappen overal gelijk.

We zullen ons in dit artikel in hoofdzaak beperken tot heterogene *evenwichten*. Dit betekent dat wij zo nodig mogen teruggrijpen op de thermodynamica, die immers een leer der evenwichten is. Voorlopig zij slechts gememoreerd — hetgeen ons als uitgangspunt zal dienen — dat elk systeem streeft naar een toestand van minimale vrije enthalpie:

$$G = U - TS + pV,$$

waarin U en S resp. de energie en de entropie voorstellen en T, p en V de absolute temperatuur, de druk en het volume.

We willen nu nog onze bewering dat men in de praktijk zo veel met heterogene systemen te maken heeft met enkele voorbeelden toelichten.

Vele in de techniek gebruikte materialen zijn massie-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

ve conglomeraten van verschillende fazen, en hun eigenschappen zijn in sterke mate door hun heterogene bouw bepaald. Bekend is b.v. dat koperdraad ferromagnetisch wordt door verontreiniging met ijzer, terwijl verontreiniging met nikkel — dat eveneens tot de ferromagnetische metalen behoort — dit effect niet heeft. De verklaring is dat ijzer slecht oplost in koper en kleine eilandjes van een tweede faze hierin vormt: de oplosbaarheid van nikkel in koper is daarentegen heel goed. Zo is ook afgescheiden bismuth (speciaal aan de kristalgrenzen) de oorzaak van de brosheid van met bismuth verontreinigd koper, en doet het veel beter oplosbare arseen nauwelijks afbreuk aan de ductiliteit van koper. Gaat het om een goed geleidingsvermogen van koper, dan dient men zich juist meer in acht te nemen voor As- dan voor Bi-verontreinigingen, daar het geleidingsvermogen sterker afneemt door in het kristalrooster opgenomen onzuiverheden (As) dan door eilandjes van een tweede faze (Bi). Een zo belangrijke eigenschap als bestandheid tegen oxydatie kan men aan een metaal verlenen door er een grote hoeveelheid chroom in op te lossen (ca. 20 at.%). Terwijl men hierin slaagt bij nikkel (nikkelchroom), ijzer (chroomijzer) en staal (austenitisch chroomnikkelstaal), gelukt dit niet met koper, waarin nog geen 0,2 at.% Cr kan worden opgelost.

Kennis omtrent condities van „ontmenging" is een belangrijk onderdeel van de fazenleer. Deze kennis is onontbeerlijk voor het toepassen van scheidings- en zuiveringsmethodes. Men denke aan gefractioneerde kristallisatie, gefractioneerde destillatie, zonesmelten, uitschudden enz. Aan de andere kant denke men aan procédé's waarbij materialen in nauwe aanraking met elkaar worden gebracht zonder dat ze in merkbare mate in elkaar mogen oplossen. Vast zilver en ijzer kunnen zonder bezwaar in contact met elkaar tot 950 °C worden verhit, maar vast goud en ijzer vertonen bij dezelfde temperatuur een aanzienlijke onderlinge oplosbaarheid (3 at.% Au in Fe en ongeveer 60 at.% Fe in Au). Koper smelt men in een grafietkroes, want het is bekend dat in gesmolten Cu, bij 1100 °C, slechts 0,0005 at.% C oplost — tegen méér dan een procent C in gesmolten ijzer en nikkel. Zo zouden nog zeer vele voorbeelden te geven zijn die het belang van de fazenleer voor de praktijk illustreren.

Hoewel we ons voornamelijk zullen bezighouden met (heterogene) evenwichten, wil dit natuurlijk niet zeggen dat men in de praktijk slechts zelden te maken heeft met systemen die niet in evenwicht verkeren. Bij relatief lage temperaturen kunnen de diffusiecoëfficiënten of reactiesnelheden zo klein zijn dat een evenwicht zich niet in korte tijd kan instellen. We zullen later zien dat vele begerenswaardige eigenschappen van b.v. technische legeringen juist bij speciale niet-evenwichtstoestanden optreden. Ook het probleem om de eigenschappen van dergelijke materialen te beheersen — b.v. door „invriezen" van een evenwicht, gevolgd door een geschikt verouderingsproces — kan niet zelden met behulp van de fazenleer opgelost worden.

Het pendant van dit probleem is de vraag naar de vermoedelijke voorgeschiedenis van een bepaalde in de praktijk aangetroffen niet-evenwichtstoestand. Deze vraag doet zich b.v. voor bij het industriële materiaalonderzoek en vooral ook in de geologie. Als voorbeeld hiervan zal in dit artikel ter sprake komen een recent onderzoek naar aanleiding van op de aarde neergekomen meteorieten.

Unaire systemen

We beginnen met een — vluchtige — behandeling van unaire systemen. Men beschouwe dit min of meer als een aanloop voor de behandeling van binaire systemen, in het volgende hoofdstuk, die wegens hun grotere betekenis meer aandacht zullen krijgen. Onder een unair systeem verstaan we een systeem dat in al zijn fazen dezelfde samenstelling heeft.

Wat constateert men als een stuk ijs, bij 1 atm druk, langzaam wordt verwarmd? Ten eerste, het begint bij 0 °C te smelten: beneden 0 °C is de vrije enthalpie van ijs kleiner dan die van water, en boven 0 °C groter (*fig. 1*). Terwijl beneden 0 °C ijs *stabieler* is dan water, geldt boven 0 °C het omgekeerde.

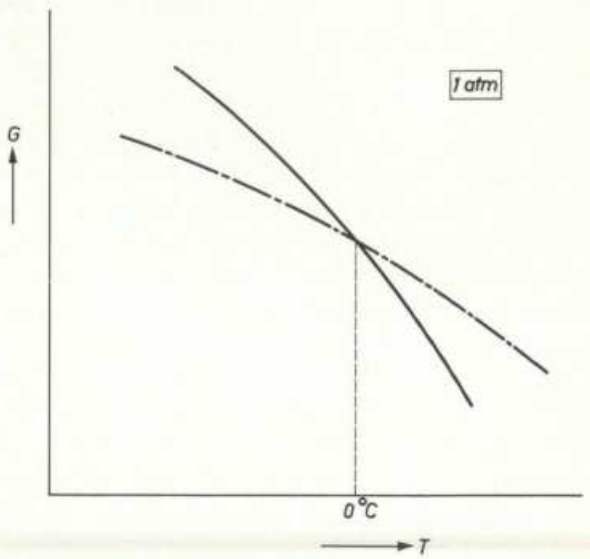

Fig. 1. De vrije enthalpie G van water (getrokken lijn), en van ijs (puntstreeplijn) als functie van de temperatuur bij 1 atm druk.

Ten tweede, de overgang is *scherp*. Daar dit voor een unair systeem min of meer als vanzelfsprekend wordt beschouwd, is het misschien goed zich te realiseren waarop deze eigenschap berust. *Fig. 2* illustreert een hypothetische mogelijkheid van een *on*scherpe overgang. In dit geval bestaat er een reeks temperatuurwaarden waarbij mengsels van de fazen a en b stabieler zijn dan a alleen of b alleen. Er zou hier een zeker tem-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

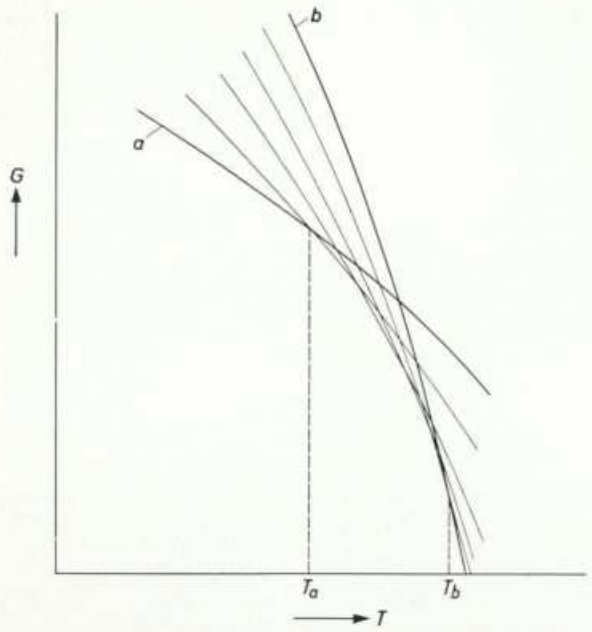

Fig. 2. Een hypothetisch G-T-diagram van een unair systeem met fazen a en b waartussen een onscherpe overgang bestaat. De lijnen a en b hebben betrekking op de zuivere fazen a en b, de andere lijnen op mengsels van de fazen. In tegenstelling tot het systeem ijs-water moet een zeker temperatuurtraject, van T_a tot T_b, doorlopen worden om a geheel in b om te zetten.

peratuurtraject, van T_a tot T_b, doorlopen moeten worden om a volledig in b om te zetten.

Voor ons voorbeeld van een unair systeem, ijs-water, waarbij de temperatuur pas kan oplopen als het ijs geheel gesmolten is, is bepalend dat de vrije enthalpie *additief* is. Om dit in te zien, beschouwe men een mengsel van x mol ijs en $(1-x)$ mol water. Als de G van het mengsel gelijk is aan $xG_{ijs} + (1-x)G_{water}$, zal hij bij de evenwichtsconditie ($G_{ijs} = G_{water}$) onafhankelijk zijn van x. Het verschil met het hypothetische geval dat in fig. 2 beschouwd is, zou in fig. 1 als volgt tot uitdrukking komen: de G-T-curven voor de fazen ijs en water in verschillende mengverhoudingen zouden alle door hetzelfde snijpunt gaan.

Een niet-additieve G is b.v. kenmerkend voor systemen waarbij een of meer van de fazen in een zeer fijne verdeling voorkomen — zoals bij kolloïdale systemen. Bij zulke systemen is de deeltjesgrootte van invloed op de stabiliteit, hetgeen samenhangt met de vrije energie van het oppervlak der deeltjes. We zullen in deel III van dit artikel hierop terugkomen. Voor het overige bepalen we ons tot systemen met additieve G.

Alle extensieve thermodynamische grootheden, zoals G, V en S, zullen in dit artikel steeds per mol gerekend worden.

Het p-T-diagram

Dat bij temperatuurverhoging ijs zich omzet in water, en niet omgekeerd, hangt samen met de grotere entropie [1] van water. Daar men thermodynamisch kan afleiden dat

$$\left(\frac{\partial G_{water}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_{ijs}}{\partial T}\right)_p = -(S_{water} - S_{ijs}),$$

volgt uit dit feit immers dat G_{water} bij toenemende T uiteindelijk kleiner moet worden dan G_{ijs}; zie ook fig. 1. We schrijven gemakshalve bovenstaande formule in de vorm:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

waarin ΔG en ΔS de verschillen in de vrije enthalpie en in de entropie tussen beide fazen voorstellen. Evenzo komen we tot de conclusie dat drukverhoging de vorming bevordert van de faze met het kleinste volume. Er geldt nl. de met verg. (1) analoge betrekking:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial p} = \Delta V. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Algemener mogen we schrijven:

$$d(\Delta G) = \frac{\partial \Delta G}{\partial T}\,dT + \frac{\partial \Delta G}{\partial p}\,dp = -\Delta S\,dT + \Delta V\,dp,$$

hetgeen in geval van evenwicht, d.w.z. bij die temperatuur- en drukcombinaties waarbij er geen verschil in vrije enthalpie tussen de fazen bestaat, de betrekking oplevert:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

De hierdoor gegeven hellingen van de kooklijn, de sublimatielijn en de smeltlijn in een p-T-diagram zijn in de regel alle drie *positief*, daar in de volgorde dampvloeistof-vaste stof gewoonlijk zowel de entropie als het volume afneemt (*fig. 3*).

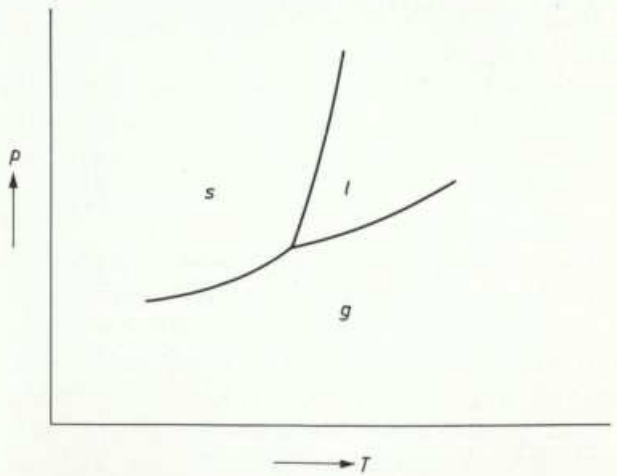

Fig. 3. Schematisch p-T-diagram in zijn meest voorkomende vorm: met positieve hellingen voor de evenwichtslijnen. g gasfaze, l vloeibare faze en s vaste faze. De drie evenwichtslijnen komen in een zg. tripelpunt bijeen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Uitzonderingen zijn b.v. ijs en gallium (*fig. 4*). De vaste faze is hierbij nogal ijl gepakt; door het grotere volume van de vaste faze is de helling van de smeltlijn negatief. Bij drukverhoging vormt zich de vloeibare faze uit de vaste, en niet omgekeerd. Ook bestaat er

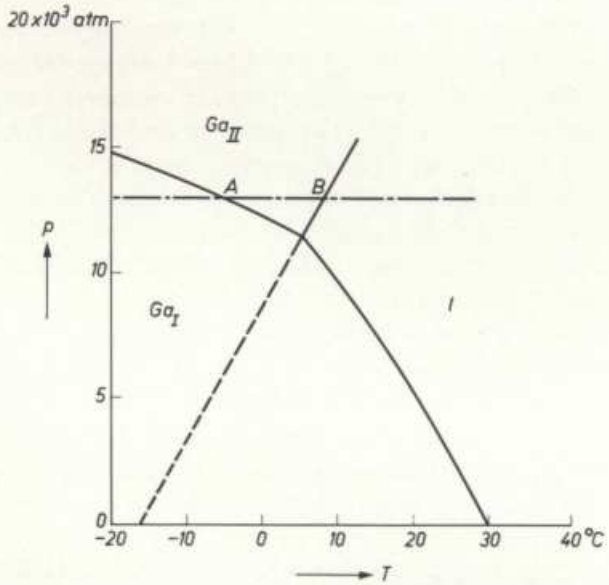

Fig. 4. *p-T*-diagram van gallium, met tripelpunt van de vloeibare faze l en de twee vaste modificaties Ga_I en Ga_{II}. De stippellijn geeft metastabiele evenwichten aan, die kunnen optreden indien Ga_I bij afkoeling van de vloeibare faze niet uitkristalliseert. De streeppuntlijn en de letters *A* en *B* hebben betrekking op fig. 5. Het tripelpunt $Ga_I + l +$ gas ligt bij zeer lage druk. Het is nagenoeg het punt waar de smeltlijn van Ga_I de *T*-as snijdt. De kook- en sublimatielijn zouden bij tekening in de figuur vrijwel samenvallen met de *T*-as.

kans dat bij hoge druk een andere — dichter gepakte — vaste faze stabiel wordt (Ga_{II} in fig. 4). Van ijs zijn bij hoge druk niet minder dan vijf modificaties gevonden.

Metastabiliteit

Fig. 5 is het *G-T*-diagram van gallium voor een druk hoger dan de tripelpuntsdruk (zie de streeppuntlijn in fig. 4). *A* en *B* stellen in fig. 4 en 5 dezelfde punten voor: *A* is bij de gegeven druk het overgangspunt $Ga_I \rightarrow Ga_{II}$, *B* het smeltpunt van Ga_{II}. Toestand *C* in fig. 5, die

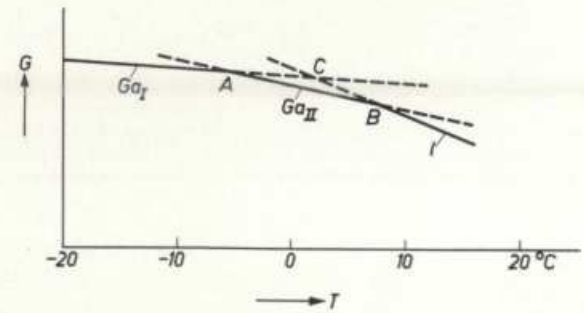

Fig. 5. Schematisch *G-T*-diagram van gallium (l, Ga_I en Ga_{II}) bij de in fig. 4 door de streeppuntlijn aangegeven druk. *A* overgangspunt $Ga_I \rightleftharpoons Ga_{II}$, *B* smeltpunt Ga_{II} en *C* smeltpunt Ga_I, dat bij de beschouwde druk metastabiel is. De getrokken lijnen geven de *G*-waarden van de fazen in stabiele toestand, de stippellijnen die van de fazen in metastabiele toestand.

overeen zou komen met het smeltpunt van Ga_I, en alle toestanden voorgesteld door stippellijnen, zijn niet-stabiel. Het is gebruikelijk dergelijke toestanden metastabiel te noemen. De betekenis van metastabiele toestanden komt nog uitvoerig ter sprake.

Bij de tripelpuntsdruk snijden de drie *G-T*-curven elkaar in één punt; *A*, *B* en *C* vallen dan samen. In *fig. 6* zien we dat beneden de tripelpuntsdruk de snijpunten *A* en *B* metastabiel zijn, terwijl nu *C* stabiel is.

Als men vloeibaar Ga tot beneden het stolpunt afkoelt, kan het gebeuren dat stolling uitblijft door moeilijkheden bij de kiemvorming (onderkoeling). Dit betekent dat we in fig. 6 de metastabiele lijn *CB* volgen in plaats van het verlengde van *AC*. Defrain is het gelukt, vloeibaar Ga bij gewone druk meer dan 45 °C te onderkoelen, en langs deze weg stolling van de metastabiele faze Ga_{II} (bij *B*) te bewerkstelligen [2] (zie ook fig. 4).

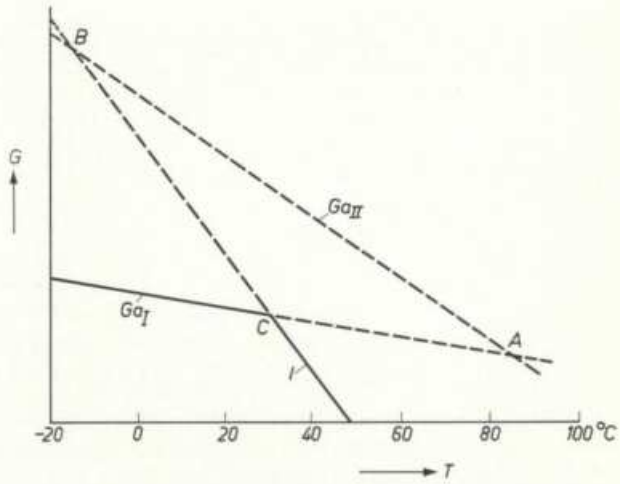

Fig. 6. Schematisch *G-T*-diagram van gallium bij een druk van 1 atm (dat is beneden de tripelpuntsdruk, zie fig. 4). Men is erin geslaagd om door onderkoeling stolling van de metastabiele faze Ga_{II} (bij *B*) teweeg te brengen.

Fig. 7 vertoont het *p-T*-diagram van zwavel. Men ziet hier drie stabiele tripelpunten. De stippellijnen stellen de metastabiele tweefazenevenwichten voor waarin de monokliene faze niet voorkomt. Ze snijden elkaar in een *metastabiel tripelpunt* (rombische faze + vloeistof + gas), dat experimenteel te realiseren is. Ook voorbij dit metastabiele tripelpunt kan men elk der tweefazenlijnen natuurlijk doortrekken. Dit is in deze figuur gedaan voor de lijn vloeistof $\rightleftharpoons$ gas (de kooklijn van vloeibare zwavel). Deze lijn wordt links van het metastabiele tripelpunt als het ware dubbel metastabiel. Nu kan niet alleen kristallisatie van de monokliene fa-

[1] Voor een uitvoerige bespreking van het entropiebegrip verwijzen we naar J. D. Fast, Philips techn. T. **16**, 202, 278 en 336, 1954.

[2] A. Defrain, Métaux, Corrosion, Industries **35**, 175, 245 en 300, 1960, en C. R. Acad. Sci. Paris **250**, 483, 1960.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

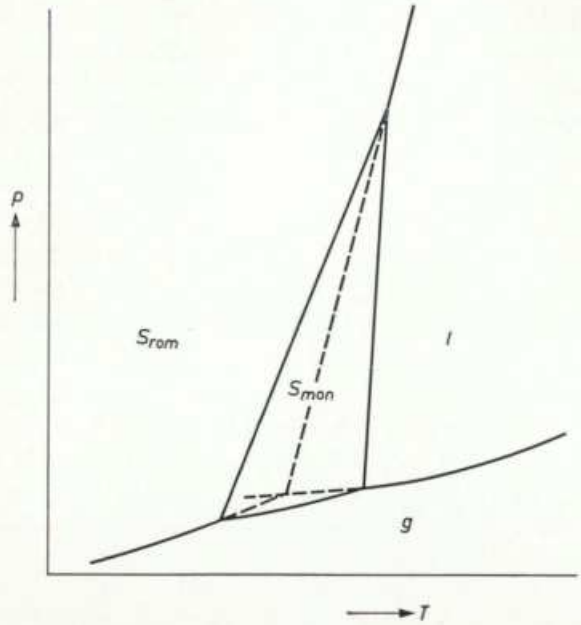

Fig. 7. Schematisch p-T-diagram van zwavel. S_{rom} is rombische zwavel, S_{mon} is monokliene zwavel. De stippellijnen geven wederom metastabiele evenwichten aan. Links voorbij het metastabiele tripelpunt zal zowel kristallisatie van rombische als van monokliene zwavel het systeem in een stabielere toestand brengen.

ze, maar ook van de rombische faze het systeem in een stabielere toestand brengen.

De verzadigde dampspanning als maat voor de stabiliteit

De verzadigde dampspanning van een stof kan men desgewenst als een aanschouwelijke maat voor G gebruiken. Veronderstellen we dat de damp zich bij benadering als een ideaal gas gedraagt, dan mogen we voor de G van de damp, en dus ook voor de G van de hiermee in evenwicht verkerende faze, schrijven:

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V = \frac{RT}{p},$$

waaruit volgt

$$G = C + RT \ln p. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Om deze samenhang tussen dampspanning en vrije enthalpie ook nog plausibel te maken, zij erop gewezen dat bij een ideaal gas energetische wisselwerkingen geen rol spelen, en alleen de entropie bepalend is voor de waarde van G.

Bij —1 °C is de verzadigde dampspanning van onderkoeld water hoger dan die van ijs. Plaatst men bij wijze van proef een omgekeerde U-buis aan een kant in het onderkoelde water en aan de andere kant in het ijs, dan zal men zien gebeuren dat via verdamping en condensatie op het ijs het metastabiele water geheel overgaat in het stabiele ijs — dus zonder dat het ijs door direct contact stolling teweegbrengt. Zo men wil: een eenvoudige demonstratie van het feit dat de vrije enthalpie naar een minimum streeft.

Binaire systemen

Het G-x- en het T-x-diagram

Een systeem is binair indien behalve de reeds geïntroduceerde grootheden, zoals p en T, ook nog een concentratievariabele nodig is om het systeem te beschrijven. Wij beginnen met het beschouwen van mengsels van zilver en goud. Bij een temperatuur van 1000 °C — d.i. boven het smeltpunt van zilver en beneden dat van goud — kunnen deze twee metalen zowel vloeibare als vaste mengsels (mengkristallen) vormen, afhankelijk van hun mengverhouding. Zilver met slechts een weinig goud is bij deze temperatuur vloeibaar, goud met weinig zilver vast. In *fig. 8* is de mengverhouding uitgedrukt in de molfractie goud, x. Als functie hiervan is op de ordinaat uitgezet de G van de vaste faze (curve s) en de G van de vloeibare faze (curve l). Voor alle x-waarden links van het snijpunt der curven is de vloeibare faze stabieler dan de vaste, en rechts ervan omgekeerd. Men zou derhalve geneigd zijn de gegeven temperatuur van 1000 °C te beschouwen als het smeltpunt van de legering met de concentratie van het snijpunt. Maar we hebben nog geen rekening gehouden met de mogelijkheid dat de vaste en de vloeibare faze „coëxisteren", ofwel dat ze een heterogeen mengsel vormen.

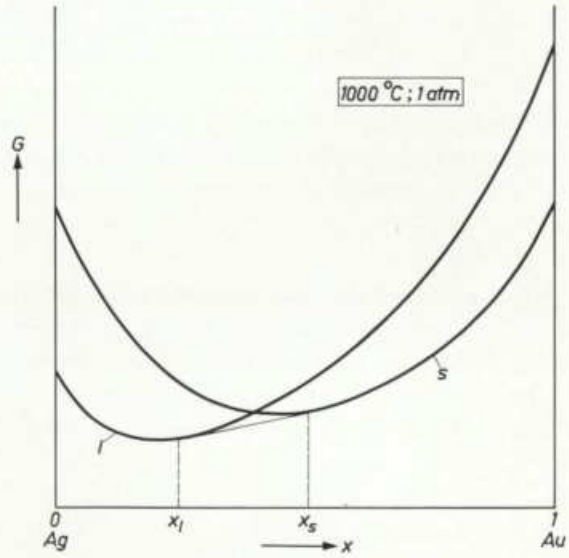

Fig. 8. Schematisch verloop van de vrije enthalpie G van het binaire systeem Ag-Au bij 1000 °C en normale druk, als functie van x, de molfractie Au. x_s en x_l geven resp. de samenstelling aan van de met elkaar in evenwicht verkerende vaste en vloeibare faze.

Als de twee fazen van een heterogeen mengsel G-waarden G_1 en G_2 hebben en α de fractie is van de faze met de G-waarde G_1, dan geldt voor de G per mol mengsel:

$$G = \alpha G_1 + (1-\alpha)G_2. \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Noemen we de molfracties Au van de twee fazen resp.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

x_1 en x_2, dan mogen we voor de molfractie Au van het mengsel schrijven:

$$x = \alpha x_1 + (1 - \alpha)x_2. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Het is niet moeilijk uit (5) en (6) af te leiden dat

$$\frac{G-G_1}{G_1-G_2} = \frac{x-x_1}{x_1-x_2}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Dit betekent dat de G van het heterogene mengsel als functie van x voorgesteld wordt door de *rechte verbindingslijn* van de punten die de G en de x van de samenstellende fazen aangegeven.

Men ziet dat het „smeltpunt" overeenkomende met het snijpunt der krommen in fig. 8 niet stabiel is. Immers, men kan allerlei verbindingslijnen tussen punten der beide krommen trekken die, bij de concentratie in kwestie, lager liggen dan het snijpunt der krommen. Het laagst kan men komen met de in fig. 8 getekende *dubbelraaklijn* — welke dus de stabielste toestanden weergeeft. In het concentratiegebied dat hiermee overeenkomt, bestaan alle (stabiele) systemen uit heterogene mengsels, en wel van *dezelfde* vloeistof, met samenstelling x_l, en *hetzelfde* mengkristal, met samenstelling x_s; verandering in x (brutosamenstelling van het mengsel) beantwoordt slechts aan verandering in de relatieve hoeveelheden der fazen.

Buiten dit concentratiegebied, zowel links als rechts ervan, is er geen heterogene combinatie te vinden die een lagere G oplevert dan de vloeibare dan wel vaste faze op zichzelf.

De G-x-figuur verandert natuurlijk met T, en daarmee veranderen ook de concentraties x_l en x_s overeenkomende met de raakpunten van de dubbelraaklijn. Bij het smeltpunt van Ag snijden de G-x-curven elkaar bij $x = 0$, en ligt de curve van de vaste faze in zijn geheel beneden die van de vloeibare faze. Er is geen dubbelraaklijn: zowel x_l als x_s zijn gelijk nul. Naarmate T hoger gekozen wordt, snijden de G-x-curven elkaar bij een grotere waarde van x — en schuift de dubbelraaklijn meer naar rechts —, tot, bij het smeltpunt van Au, ze elkaar snijden bij $x = 1$, en dan ligt de G-x-curve van de vloeibare faze in zijn geheel beneden die van de vaste.

Zetten we voor elke temperatuur T telkens de bijbehorende waarden van x_l en x_s uit, dan krijgen we het T-x-diagram van het systeem. Dit is in *fig. 9* schematisch afgebeeld voor het systeem Ag-Au. In zo'n diagram vormen de krommen voor resp. x_l en x_s de boven- en ondergrens van het tweefazengebied l + s; ze worden resp. *liquidus-* en *soliduscurve* genoemd. Anders dan bij unaire systemen hangt de relatieve hoeveelheid vaste faze (c.q. vloeibare faze) in een evenwichtsmengsel (bij gegeven x) af van de temperatuur: terwijl in punt E in de figuur de eerste kristallen op het punt staan te verschijnen, verhouden zich in punt A de hoeveelheden vaste en vloeibare faze als de lijnstukken AB en AC, en is in punt D uitsluitend vaste faze aanwezig. Kortom, teneinde bij de beschouwde samenstelling de vaste faze geheel in de vloeibare faze om te zetten (of omgekeerd), moet het traject DE doorlopen worden; we noemen dit het smelttraject.

In het bovengenoemde voorbeeld is er bij geen enkele concentratie — de beide zuivere componenten buiten beschouwing gelaten — sprake van een scherp smeltpunt. Er is echter ook nog een ander type T-x-diagram mogelijk. Men stelle zich een reeks G-x-diagrammen voor, behorende bij een reeks opklimmende temperatuurwaarden, met als eerste in de reeks één waarbij de G-x-curven der verschillende fazen elkaar

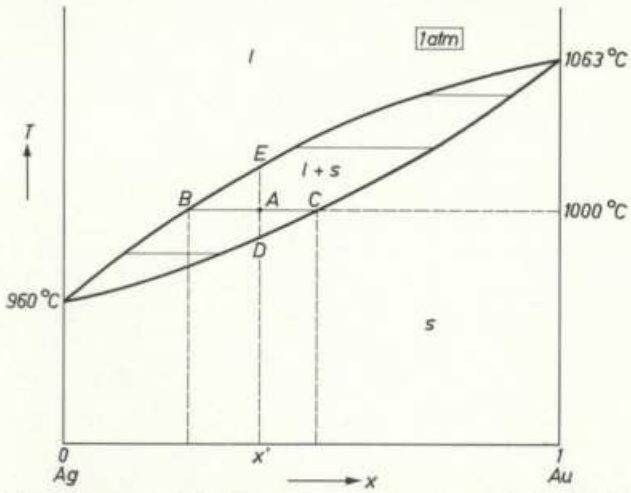

Fig. 9. Schematisch T-x-diagram van Ag-Au, bij normale druk. Wij onderscheiden drie gebieden: het gebied van de mengkristalfaze s, het gebied van de vloeibare faze l en het gebied l + s waar beide fazen „coëxisteren" (door enkele horizontale verbindingslijnen symbolisch aangegeven). DE is het smelttraject van een mengkristal met concentratie x'. We vinden de concentraties van de coexisterende fazen bij elke temperatuurwaarde in dit traject door horizontale lijnen te trekken en de snijpunten hiervan te bepalen met de boven- en ondergrens van het tweefazengebied. Telkens verhoudt zich de hoeveelheid van de vloeibare faze tot die van de vaste faze als het horizontale lijnstuk afgesneden door de ondergrens, tot het lijnstuk afgesneden door de bovengrens. Zo is bij 1000 °C de verhouding AC/AB. Boven- en ondergrens van het tweefazengebied worden resp. liquidus- en soliduscurve genoemd.

raken in plaats van snijden, en niet aan een der eindpunten, maar ergens in het midden. Het T-x-diagram ziet er dan uit als in *fig. 10*. Dan is er één samenstelling waarbij wèl een scherp smeltpunt optreedt.

Fig. 11 is een G-x-diagram van een binair systeem met een vloeibare faze l en *twee* vaste fazen s_I en s_{II}. Bij de gegeven temperatuur zijn *beide* componenten in zuivere toestand *vast* (G_{s_I} en $G_{s_{II}} < G_l$). Maar in het concentratiegebied tussen de twee binnenste stippellijnen is de vloeibare faze stabiel. Daarnaast hebben we de tweefazenevenwichten $l + s_I$ en $l + s_{II}$, weergegeven door de twee dubbelraaklijnen.

Verlagen we de temperatuur, dan komt de curve l hoger te liggen ten opzichte van de curves s_I en s_{II}, en de raakpunten op curve l naderen elkaar. De tempera-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

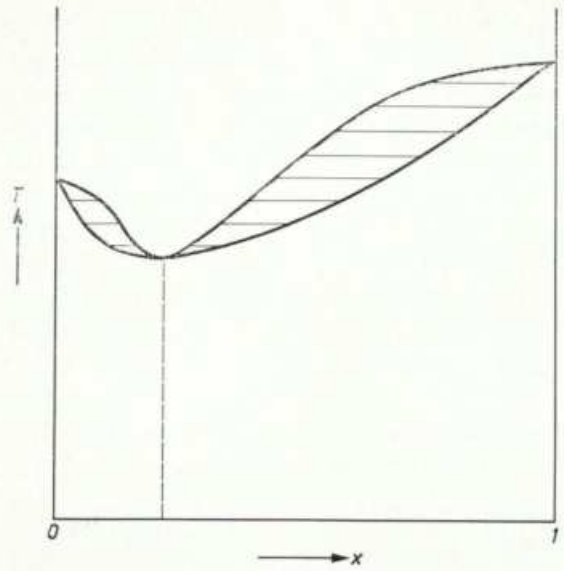

Fig. 10. *T-x*-diagram van een binair systeem met een zg. smeltminimum.

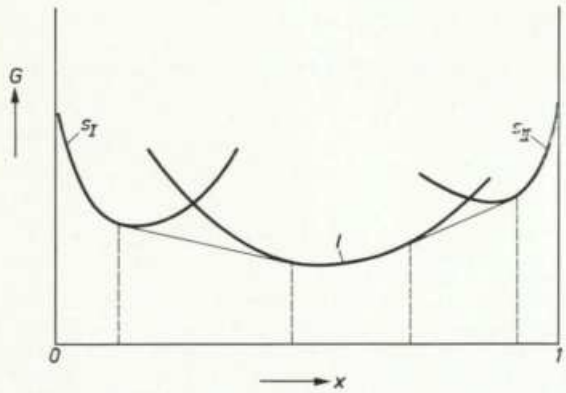

Fig. 11. *G-x*-diagram van een binair systeem met een vloeibare faze l en twee vaste fazen s_I en s_{II}.

tuur waarbij deze raakpunten samenvallen en er één rechte raakt aan alle drie curves, noemen we de *eutectische* temperatuur. Dit is de temperatuur waarbij de drie beschouwde fazen met elkaar in evenwicht zijn. Bekijken we eens het *T-x*-diagram in *fig. 12*. *E* is het eutectisch punt ofwel eutecticum. Interessant is na te gaan wat er gebeurt bij temperatuurverlaging van de vloeibare faze l. We volgen hiertoe de stippellijn in de figuur. Waar de stippellijn de liquiduscurve snijdt, vormen zich de eerste kristallen s_A. Naarmate de temperatuur verder daalt, scheiden zich steeds meer kristallen af, en dit gaat gepaard met een verandering in samenstelling zowel van de kristallen s_A als van de vloeibare faze (resp. op de soliduscurve en de liquiduscurve af te lezen). De samenstelling van l nadert hierbij tot de eutectische samenstelling. Wordt de eutectische temperatuur bereikt, dan splitst de overgebleven l-fractie zich al stollend in de vaste fazen s_A en s_B.

De sporen van deze laatste gebeurtenis vindt men in de gestolde massa als gebiedjes met een kenmerkende,

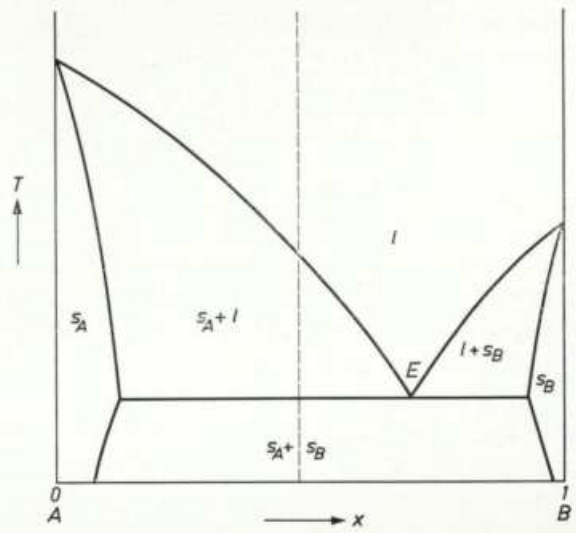

Fig. 12. *T-x*-diagram met eutecticum *E*. We onderscheiden in dit diagram: het gebied van de vloeibare faze l, twee homogene mengkristalfazen s_A en s_B, en drie tweefazenevenwichten $s_A + l$, $s_B + l$ en $s_A + s_B$. Voor de stippellijn, zie tekst.

zg. eutectische structuur, dit zijn gebiedjes die afwisselend uit lagen s_A en s_B bestaan. Hoe dichter men de samenstelling van de vloeibare faze kiest in de buurt van de eutectische samenstelling, hoe sterker dit structuurpatroon naar voren komt.

In systemen waarin een zg. *eutectoid* voorkomt, d.i. een driefazenevenwicht dat niet uit een vloeibare en twee vaste, maar uit drie vaste fazen bestaat, ziet men ditzelfde structuurpatroon ook ontstaan. Van een dergelijke „eutectoidische" structuur geeft *fig. 13* een fraai beeld.

We willen nog de aandacht vestigen op een aantal andere bijzonderheden die het binaire diagram kan vertonen. *Fig. 14* is een *G-x*-diagram van het systeem $AgNO_3$-H_2O. Het verschil met fig. 11 schuilt in het feit dat in de kristalroosters van zowel ijs als vast $AgNO_3$ de andere component niet in merkbare mate wordt op-

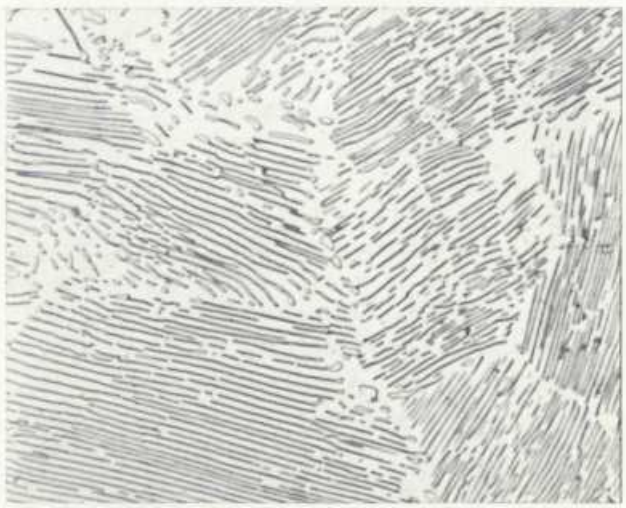

Fig. 13. Eutectoïdische structuur in een technisch gereedschapsstaal. De gelaagde structuur is zichtbaar gemaakt door etsing met pikrinezuur. De lichte lagen hebben een ferrietische, de donkere een carbidische structuur. Vergroting 1400 ×.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

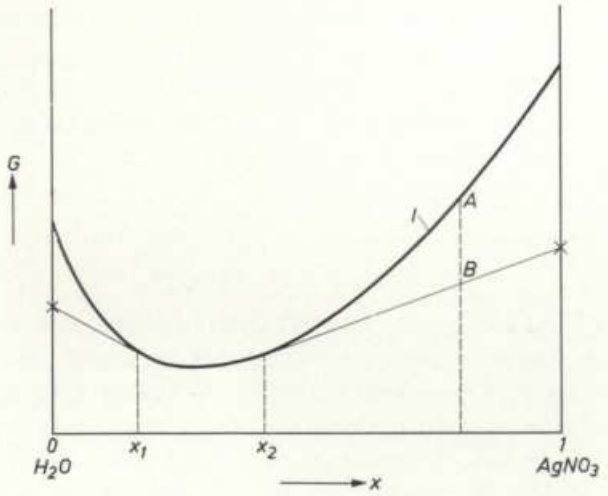

Fig. 14. G-x-diagram van het systeem $AgNO_3$-H_2O, bij een temperatuur *boven* de eutectische temperatuur. l vloeibare faze. De kruisjes geven de G-waarden van ijs en vast $AgNO_3$ aan: de twee componenten vormen geen mengkristallen. Voor $x < x_1$ is stabiel een tweefazenmengsel bestaande uit ijs en vloeistof met samenstelling x_1. Voor $x_1 < x < x_2$ is de vloeistoffaze stabiel. Voor $x > x_2$ is stabiel een tweefazenmengsel van vast $AgNO_3$ en vloeistof met de samenstelling x_2. A en B zijn toestanden van dezelfde samenstelling, de eerste is oververzadigd aan $AgNO_3$, de tweede bestaat uit een verzadigde oplossing + $AgNO_3$-kristallen. Zie hiervoor de tekst op blz. 21.

genomen (vrijwel geen mengkristalvorming). De kruisjes geven de G-waarden van ijs en van vast $AgNO_3$ aan. In feite hebben we hier ook met dubbelraaklijnen te doen, aangezien de onderlinge mengbaarheid in de vaste toestand niet rigoureus nul is. Om dit in te zien, moet men zich voorstellen dat in fig. 11 de meest linkse en de meest rechtse curve veel sterker gekromd zijn, zodat de hierop liggende raakpunten vrijwel samenvallen met de beginpunten.

In *fig. 15* is een G-x-diagram van $AgNO_3$-H_2O weergegeven bij een temperatuur beneden de eutectische. Nu is de vloeibare faze bij geen enkele concentratie stabiel. Stabiel zijn uitsluitend heterogene mengsels van ijs en vast $AgNO_3$, zoals voorgesteld door de rechte verbindingslijn tussen de kruisjes. Toch heeft het wel zin ook de raaklijnen aan de curve l te trekken, als in de figuur is gebeurd, want deze geven de *metastabiele* evenwichten aan tussen enerzijds zilvernitraatoplossing + ijs, en anderzijds zilvernitraatoplossing + vast $AgNO_3$. Het eerste evenwicht wordt gerealiseerd indien bij afkoeling geen $AgNO_3$ uitkristalliseert, en het tweede evenwicht als de vorming van ijs uitblijft. *Fig. 16* geeft het T-x-diagram van $AgNO_3$-H_2O, waarin de metastabiele evenwichtslijnen gestippeld zijn.

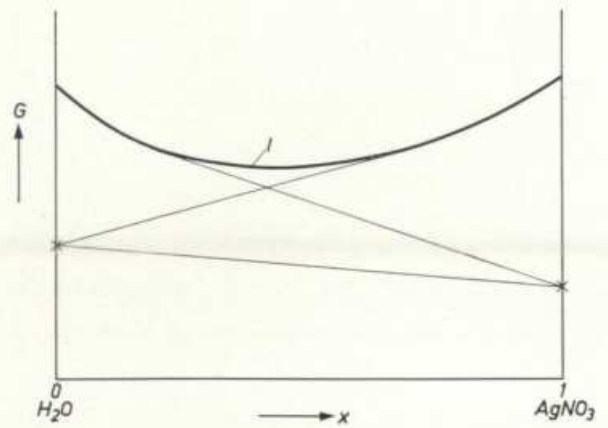

Fig. 15. G-x-diagram van het systeem $AgNO_3$-H_2O, bij een temperatuur *beneden* de eutectische temperatuur. Stabiel zijn alleen heterogene mengsels van ijs en vast $AgNO_3$, weergegeven door de verbindingslijn tussen de kruisjes. De raaklijnen aan l geven metastabiele tweefazenevenwichten aan, die gerealiseerd kunnen worden indien hetzij H_2O hetzij $AgNO_3$ niet uitkristalliseert.

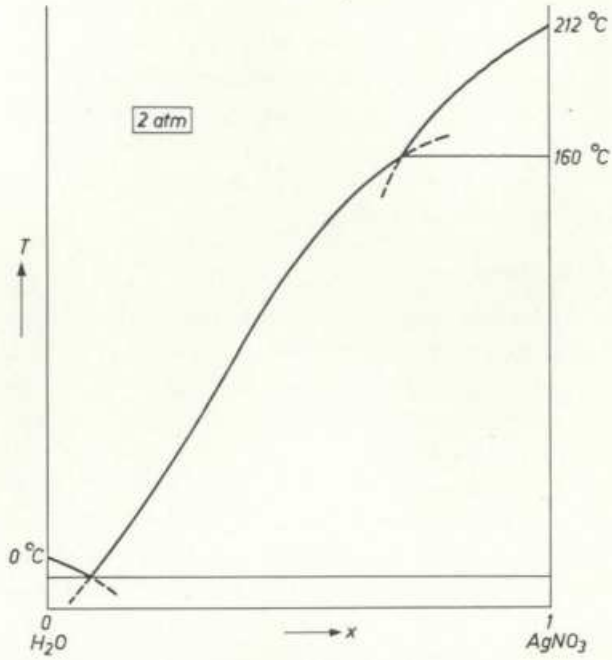

Fig. 16. T-x-diagram van $AgNO_3$-H_2O. Behalve het eutecticum is er nog een driefazenevenwicht bij 160 °C. Bij deze temperatuur gaat $AgNO_3$ in een andere modificatie over. De stippellijnen geven metastabiele tweefazenevenwichten aan.

Dezelfde figuur laat ook zien dat $AgNO_3$ bij 160 °C een overgangspunt heeft. Bij deze temperatuur kunnen dus, evenals bij de eutectische, drie fazen met elkaar in evenwicht zijn: de vloeistof met de lage- en de hogetemperatuurmodificatie. Vergeleken met het eutectische is dit driefazenevenwicht echter nogal triviaal: twee van de drie fazen hebben vrijwel dezelfde samenstelling.

We wijzen nog op de vorm van de knik van de liquiduskromme in de buurt van het overgangspunt. De metastabiele verlengden liggen bij deze vorm van de knik in de tweefazengebieden (en niet in het gebied van de vloeibare faze). Wij hebben hier te doen met een *algemeen* kenmerk van binaire toestandsdiagrammen, dat we b.v. ook bij het eutecticum opmerken. Men kan dit kenmerk uit de G-x-curven afleiden.

Het zou te ver voeren alle bestaande typen toestandsdiagrammen uit de G-x-krommen bij verschillende T

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

en p af te leiden [3]. We onthouden slechts dat men de stabiele evenwichten steeds afgeleid kan denken door als het ware een touwtje onderlangs alle G-krommen van de in aanmerking komende fazen te spannen, vgl. fig. 11. Men heeft dan om beurten homogene en tweefazengebieden, waarvan vooral de eerstgenoemde zeer smal kunnen zijn.

Ontmenging

We hebben in de inleiding reeds doen uitkomen hoe belangrijk het verschijnsel van ontmenging is voor de praktijk. Ontmenging in zijn eenvoudigste vorm — en wij persoonlijk zijn geneigd alleen hiervoor de term ontmenging te reserveren — is het optreden van twee fazen van gelijksoortige structuur, b.v. twee vloeistoffazen of twee vaste fazen met eenzelfde (b.v. kubische) kristalstructuur. In het G-x-diagram is een aldus gevormd tweefazenevenwicht wederom gegeven door een dubbelraaklijn, maar dan niet aan twee verschillende, maar aan één en dezelfde kromme, zie de tweede kromme van beneden in fig. 17.

Ontmenging zal in het algemeen het gevolg zijn van een ongunstige *energetische* wisselwerking tussen de componenten. Zilveratomen hebben liever „collega's" om zich heen in het kristalrooster dan Cu-atomen. De eenvoudigste uitdrukking voor de mengenthalpie $(U + pV)$ bij homogene menging is:

$$H = ax(1 - x), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

en voor de mengentropie:

$$S = -R\{x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)\}. \quad . \quad (9)$$

Bij positieve a drukt verg. (8) uit dat de enthalpie door het mengen evenredig toeneemt met het aantal ongelijksoortige buurparen, waarbij aangenomen is dat de atomen regelloos verdeeld zijn. Verg. (9) is de bekende formule voor de mengentropie volgens Gibbs. Substitueren we (8) en (9) in $G = H - TS$, dan verkrijgen we als uitdrukking voor een G-x-curve:

$$G = ax(1-x) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\}. \quad . \quad (10)$$

Het is duidelijk dat de vorm van de curve afhangt van de waarde van a in verhouding tot die van T, zoals *fig. 17* nader illustreert. Het T-x-diagram verkrijgen we wederom door voor elke T-waarde de concentraties uit te zetten welke corresponderen met de raakpunten der dubbelraaklijnen. Zo begrijpen we het welbekende type ontmenggebied dat in *fig. 18* te zien is.

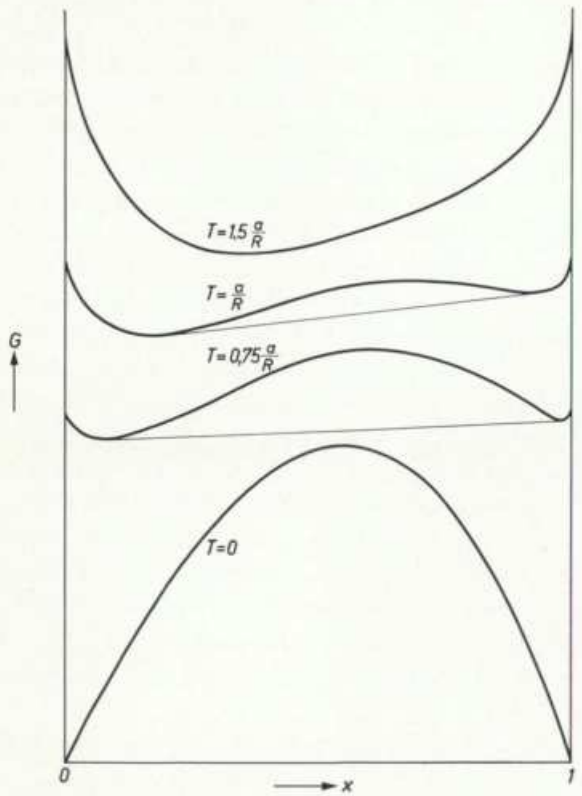

Fig. 17. Een viertal G-x-curves berekend met de formule $G = a(2x\text{-}x^2\text{-}x^3) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\}$. Deze formule is gekozen in plaats van verg. (10) uit de tekst, die ons beperkt zou hebben tot curves die symmetrisch zijn ten opzichte van $x = \frac{1}{2}$. De vier curves zijn berekend voor eenzelfde *positieve* waarde van a (ongunstige energetische wisselwerking tussen de componenten) en voor verschillende waarden van T ($T = 0$, $T = 0{,}75\ a/R$, $T = a/R$ en $T = 1{,}5\ a/R$; in deze volgorde is het nulpunt voor G steeds hoger gekozen). Letten we op de raakpunten der dubbelraaklijnen, dan zien we de vorm van het ontmenggebied in fig. 18 zich reeds aftekenen.

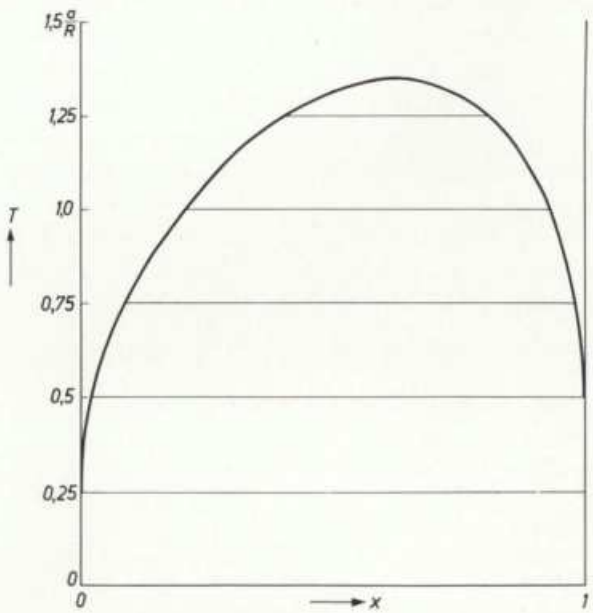

Fig. 18. Een ontmenggebied in een binair T-x-diagram, berekend op grond van de formule in het figuuronderschrift van fig. 17. Voor elke temperatuurwaarde zijn telkens de concentraties van de raakpunten der dubbelraaklijnen uit het G-x-diagram uitgezet.

Overigens zal men opmerken dat de in fig. 17 en 18 afgebeelde curven betrekking hebben op een algemener geval dan door formule (10) wordt beschreven; met name zijn de curves niet symmetrisch getekend ten opzichte van $x = \frac{1}{2}$. In deel II wordt nog nader op deze kwestie ingegaan.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De evenwichtsconditie; differentiële of partiële grootheden

Wat is de evenwichtsconditie voor binaire systemen? Deze vraag vindt men in feite reeds beantwoord in de figuren 8, 11 en 17: het is het samenvallen van twee of meer raaklijnen in het G-x-diagram. Een raaklijn kan men aangeven met de ordinaten van zijn snijpunten met de assen $x = 0$ en $x = 1$ (*fig. 19*). We noemen deze ordinaten μ_1 en μ_2 de „*chemische potentialen*" van het systeem, en de evenwichtsconditie luidt dan dat de chemische potentialen voor ieder der coëxisterende fazen gelijk moeten zijn.

De chemische potentialen zijn zg. differentiële of partiële grootheden. Uit fig. 19 ziet men gemakkelijk dat

$$\mu_1 = G - x\frac{dG}{dx}, \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

$$\mu_2 = G + (1-x)\frac{dG}{dx}, \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

waaruit volgt:

$$G = (1-x)\,\mu_1 + x\mu_2. \quad \ldots \quad (13)$$

Voor allerlei thermodynamische grootheden kan men differentiële of partiële grootheden opschrijven. Zo geldt eveneens

$$V = (1-x)\,V_1^* + xV_2^*. \quad \ldots \quad (14)$$

en

$$S = (1-x)S_1^* + xS_2^*. \quad \ldots \quad (15)$$

waarin V_1^* en V_2^*, S_1^* en S_2^* in soortgelijke relatie staan tot V en S als μ_1 en μ_2 tot G. Hun betekenis zal in het vervolg van dit artikel vanzelf duidelijk worden.

Chemische potentiaal en partiële dampspanning

Zoals er bij unaire systemen een verband kan worden gelegd tussen de G en de verzadigde dampspanning van een faze, kan dit bij binaire systemen gedaan worden tussen de μ's en de partiële dampspanningen [4]. Stel dat fig. 19 betrekking heeft op de vloeibare faze van het systeem water-aceton, en x de molfractie aceton is, dan geeft μ_1 de partiële druk aan van de waterdamp die in evenwicht is met het wateracetonmengsel met de concentratie van het raakpunt, en evenzo bepaalt μ_2 de partiële druk van de acetondamp.

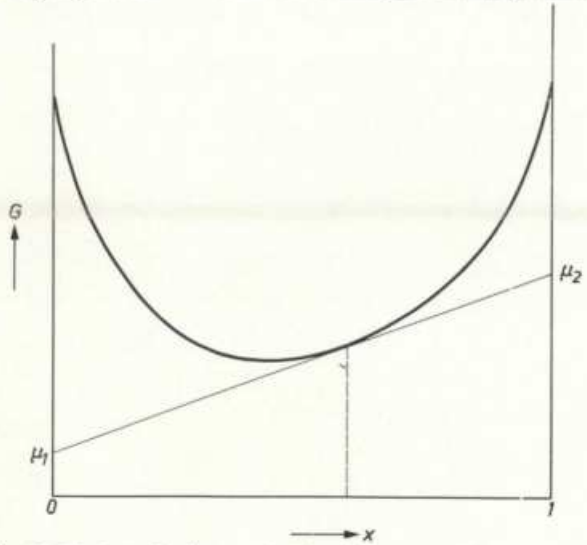

Fig. 19. Ter introductie van de chemische potentialen μ_1 en μ_2.

Het is interessant op deze plaats aan te knopen bij de proef met de omgekeerde U-buis die beschreven is aan het slot van het hoofdstuk over unaire systemen. Zoals fig. 14 laat zien, heeft een waterige oplossing die oververzadigd is aan $AgNO_3$ (b.v. toestand A) een lagere μ_{H_2O} (partiële dampspanning van water) dan een verzadigde oplossing + $AgNO_3$-kristallen van dezelfde samenstelling (toestand B). Voor de partiële dampspanning van $AgNO_3$ geldt het omgekeerde, maar deze is verwaarloosbaar klein. Als we de proef met de U-buis hiermede uitvoeren, moeten we verwachten dat de verdamping plaats vindt uit het *stabiele* systeem (onder verdere kristallisatie van $AgNO_3$), terwijl het *metastabiele* systeem door condensatie van water „aangroeit". Bij unaire systemen zou zoiets niet kunnen; dat dit bij binaire systemen wel mogelijk is, hangt samen met de optredende veranderingen in de samenstelling der afzonderlijke systemen. (Dit is direct te halen uit fig. 14; bij toenemende x van het verzadigde systeem B ten koste van het oververzadigde systeem A neemt door de grotere helling van de G van het oververzadigde systeem de totale G af). Het overgaan van damp uit het stabiele in het metastabiele systeem houdt op zodra zoveel waterdamp in de oververzadigde oplossing gecondenseerd is dat deze verzadigd is geworden.

De oplosbaarheid bij veranderende druk

Voor de vraag hoe de oplosbaarheid kan veranderen onder invloed van de druk (bij constante T) is het instructief te kijken naar *fig. 20*. De curve l geeft het volume van een vloeistofmengsel van A en B als functie van x, bij een bepaalde druk. Bij de met een stippellijn aangeduide samenstelling is het vloeistofmengsel juist verzadigd met A. Met het kruisje op de as $x = 0$ is het volume van zuiver vast A aangegeven. Aangezien de vloeibare faze bij elke waarde van x een groter volume heeft dan de vaste faze van A, zou men op het eerste gezicht verwachten dat drukverhoging uitkristallisatie van A bevordert. Bij nader inzien komen we tot een andere conclusie. Uitkristallisatie van A betekent dat een weinig A aan het vloeistofmengsel wordt ontno-

[3] Zie b.v. A. H. Cottrell, Theoretical structural metallurgy, Arnold, Londen 1955, of R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte, Akad. Verlagsges., Leipzig 1959.

[4] Men zie b.v. ook K. Denbigh, The principles of chemical equilibrium, Cambridge Univ. Press, 1957.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

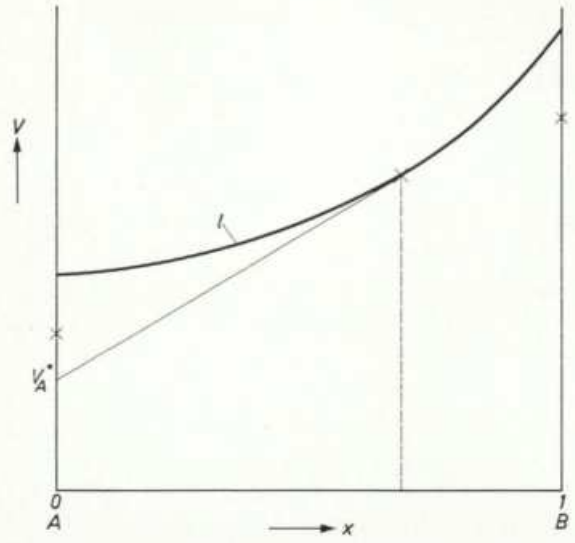

Fig. 20. V-x-diagram. Met de curve l is het volume aangegeven van de, in alle verhoudingen mengbare, vloeibare faze; met de kruisjes op de assen $x = 0$ en $x = 1$ het volume van de componenten in vaste toestand, welke geen mengkristallen vormen. Bij de concentratie die door de stippellijn is aangeduid, is de vloeibare faze juist verzadigd met A. Op grond van deze gegevens kan men concluderen dat, bij de concentratie in kwestie, verhoging van de druk de oplosbaarheid van A zal doen toenemen. De conclusie volgt met name uit het kleinere partiële volume van A in de vloeistof (V_A^*) vergeleken met het volume van A in vaste toestand (het kruisje op de as $x = 0$).

men; de hiermee gepaard gaande volumevermindering per mol afgescheiden A is gelijk aan het partiële volume V_A^* van A in het vloeistofmengsel. Daar het partiële volume van A *kleiner* is dan het volume van vast A, zal drukverhoging niet tot uitkristallisatie van A leiden: de oplosbaarheid van A in het mengsel neemt door drukverhoging toe.

Men kan dit ook anders zien. Hiertoe denke men het kruisje dat het volume van de beschouwde verzadigde oplossing aangeeft door een rechte lijn verbonden met het kruisje voor het volume van de vaste stof A. Daar deze lijn links van de verzadigingsconcentratie *boven* de raaklijn verloopt, komt hij *boven* de V-x-kromme van het vloeistofmengsel. Dit wil zeggen dat het volume van de verzadigde oplossing *met een weinig onopgelost vast* A groter is dan het volume van een — bij de gegeven druk niet stabiele — oplossing met dezelfde samenstelling *waarin alle* A *zou zijn opgelost*. Op grond hiervan moet men verwachten dat de oplosbaarheid van A bij drukverhoging toeneemt.

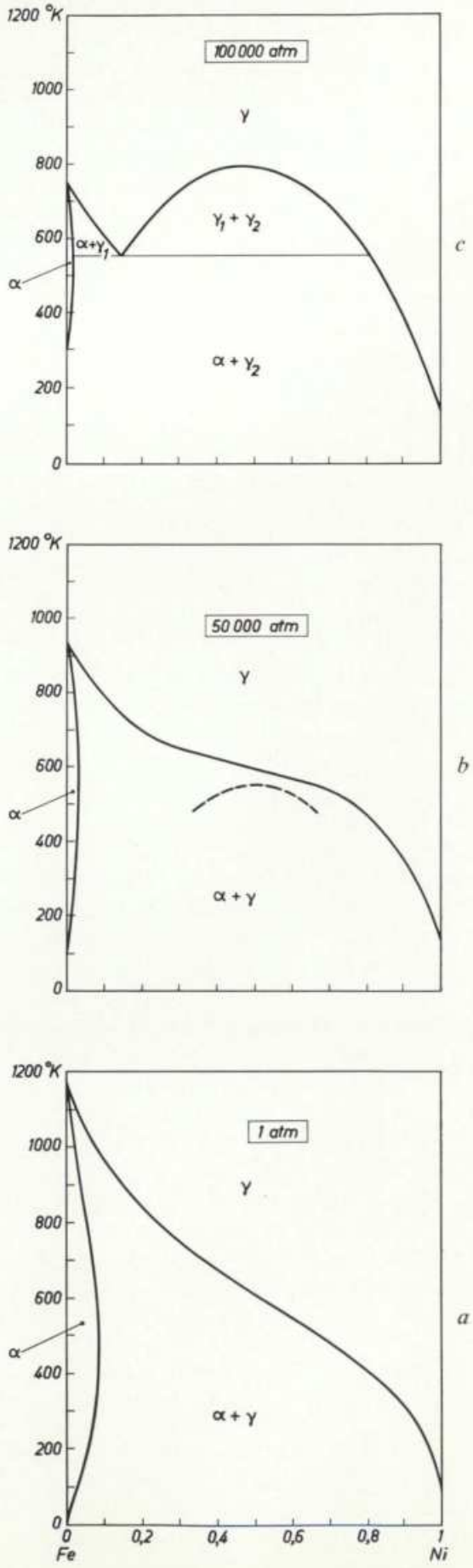

Fig. 21. Berekende T-x-diagrammen van het systeem ijzer-nikkel: *a*) bij 1 atm, *b*) bij 50 000 atm en *c*) bij 100 000 atm [5]. α gecenterd kubische structuur, γ in de zijden gecenterd kubische structuur, In *c* heeft zich door ontmenging van γ, hetgeen zich reeds in *b* aankondigt in de vorm van het gestippeld weergegeven metastabiele ontmenggebied, een eutectoïdisch driefazenevenwicht ($\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$) gevormd. Aldus zou verklaard kunnen worden dat bepaalde, uit ijzer en nikkel bestaande meteorieten een eutectoïdische structuur hebben. De vereiste hoge druk zou kunnen zijn opgetreden bij de klap waarmee de meteorieten op de aarde inslaan.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Een theorie over het ontstaan van een eutectoïdische structuur in ijzernikkelmeteorieten

Bij een poging ter verklaring van de eutectoïdische structuur die men bij bepaalde metallieke meteorieten heeft waargenomen, is ook de mogelijke invloed van de druk beschouwd. De bedoelde meteorieten bestaan voor ongeveer 90 at.% uit ijzer en 10 at.% nikkel. Het T-x-diagram van het systeem Fe-Ni vertoont echter bij gewone druk géén eutectoïd (*fig. 21a*). Geopperd is dat de meteorieten in een bepaalde periode van hun bestaansgeschiedenis aan hoge drukken (en temperaturen) zouden zijn blootgesteld — b.v. tijdens de klap bij aankomst op aarde —, en dat zich toen de eutectoïdische structuur zou hebben gevormd. Kaufman en Ringwood hebben diagrammen berekend die deze theorie steun geven [5]. Volgens hun berekeningen zou er bij zeer hoge druk (boven ca. 60 000 atm) wél een eutectoïd bestaan.

De voornaamste oorzaak hiervan zou schuilen in de relatieve expansie van de γ-faze van het Fe-Ni-systeem bij toenemende menging. (Juist anders dan de „contractie" van de vloeibare faze in fig. 20.) Vandaar dat men mag verwachten dat hoe hoger de druk wordt hoe groter de neiging tot ontmenging van de γ-faze. Volgens de genoemde berekeningen zou bij 50 000 atm het T-x-diagram eruit zien als fig. 21*b*. Het ontmenggebied (stippellijn) is onder deze omstandigheden nog niet stabiel. Men merke voorts op dat, vergeleken met het diagram *a*, het overgangspunt van α- in γ-Fe gezakt is van ongeveer 900 tot 650 °C. Dit vindt zijn verklaring in het feit dat het volume van γ-Fe kleiner is dan van α-Fe. Voor de hier beschouwde theorie is dit van het grootste belang. Want het betekent dat bij drukverhoging het mes aan twee kanten snijdt: niet alleen schuift het (metastabiele) ontmenggebied op naar hogere temperaturen, maar ook zakt de bovengrens van het tweefazengebied $\alpha + \gamma$. Zo zien we dat bij 100 000 atm een diagram als in fig. 21*c* berekend kan worden. Dit diagram biedt ons inderdaad een verklaringsmogelijkheid voor de eutectoïdische structuur van de genoemde meteorieten. Wel dient nog het voorbehoud te worden gemaakt dat, door de benaderingen die Kaufman c.s. hebben moeten gebruiken, niet verwacht mag worden dat het diagram kwantitatief juist is.

Dat meteorieten eens op hoge druk (en temperatuur) geweest zijn — al dan niet bij de botsing op de aarde —, wordt, geheel onafhankelijk van de hier gevolgde argumentatie, ook waarschijnlijk gemaakt door het voorkomen van diamantjes in meteorieten.

De oplosbaarheid bij veranderende temperatuur

Om de vraag te beantwoorden hoe de oplosbaarheid verandert met de *temperatuur*, kunnen we op dezelfde wijze te werk gaan als aan de hand van fig. 20 gedaan is voor de druk, met als verschil uiteraard dat we thans de entropieën dienen te beschouwen. Het probleem wordt hier tevens wat algemener gesteld door evenwichten te bezien tussen vloeistofmengsels en *mengkristallen* van A en B (in plaats van de zuivere component A dus). Aangezien ditmaal zowel de vaste als de vloeibare faze bij verschillende mengverhoudingen van A en B kunnen voorkomen, dienen we de S-x-curven van *beide* fazen te kennen. We zullen uitgaan van het schematische diagram dat in *fig. 22* is gegeven. Voor de mengentropie van zowel de vaste als de vloeibare faze is de uitdrukking van Gibbs (verg. 9) genomen. Het verschil in entropie tussen de beide fazen van de zuivere componenten (smeltentropie) is gelijk verondersteld, en wel ongeveer 1,1 R. Deze waarde is een goed gemiddelde voor normale metalen (regel van Richards).

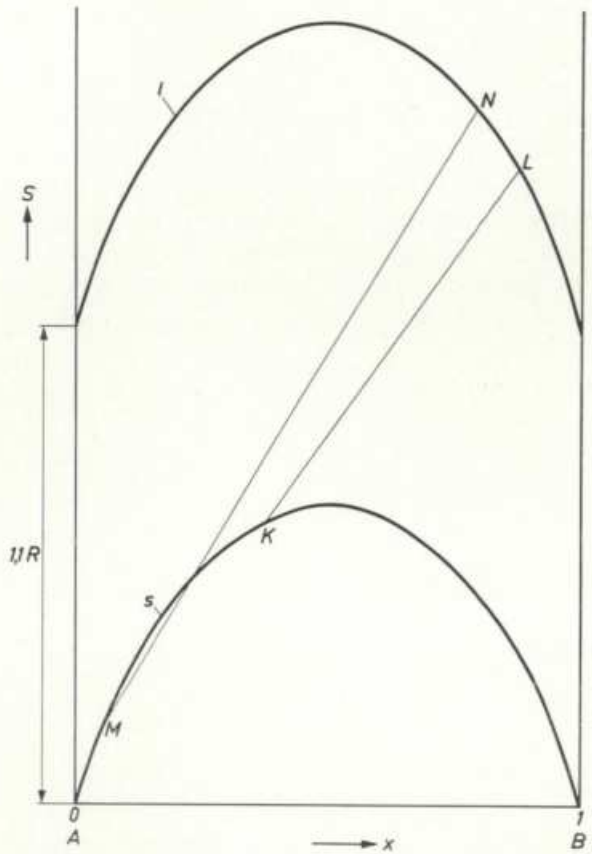

Fig. 22. Geïdealiseerd S-x-diagram voor binaire legeringen van normale metalen. l heeft betrekking op de vloeibare, s op de vaste faze. De smeltentropie is 1,1R genomen. Er zijn twee voorbeelden van evenwichtsmengsels vast/vloeibaar beschouwd: K in evenwicht met L, en M in evenwicht met N. In de tekst wordt duidelijk gemaakt dat bij de euctectische temperatuur het eerste soort evenwicht correspondeert met een T-x-diagram als in fig. 23*a*, en het tweede met een T-x-diagram als in fig. 23*b*.

In het diagram beschouwen we eerst het heterogene evenwicht voorgesteld door de lijn KL: mengkristallen

[5] L. Kaufman en A. E. Ringwood, Acta metallurgica **9**, 941, 1961.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

met samenstelling en entropie als punt K en een vloeistofmengsel met de bij L behorende samenstelling en entropie.

We hebben deze punten tamelijk willekeurig als voorbeeld gekozen. Dit betekent *niet* dat ze voor een bepaald systeem niet vast zouden liggen, of niet experimenteel bepaald zouden kunnen worden. Op blz. 25 komen we terug op deze kwestie.

De genoemde lijn KL ligt voor dezelfde concentraties hoger dan de curve van de homogene vaste faze. van de mengkristalfaze. Aldus hebben we een „normaal" gedrag beschreven, waaraan b.v. een T-x-diagram als in *fig. 23a* beantwoordt: de desbetreffende soliduscurve buigt continu naar links.

Ter verduidelijking, vooral ook in verband met hetgeen volgt, is links van het T-x-diagram een fragment van het S-x-diagram getekend. Hierin is geschetst hoe de evenwichtslijn KL bij een temperatuurstijging van T_1 (de eutectische temperatuur) tot T_3 in het S-x-diagram verschuift.

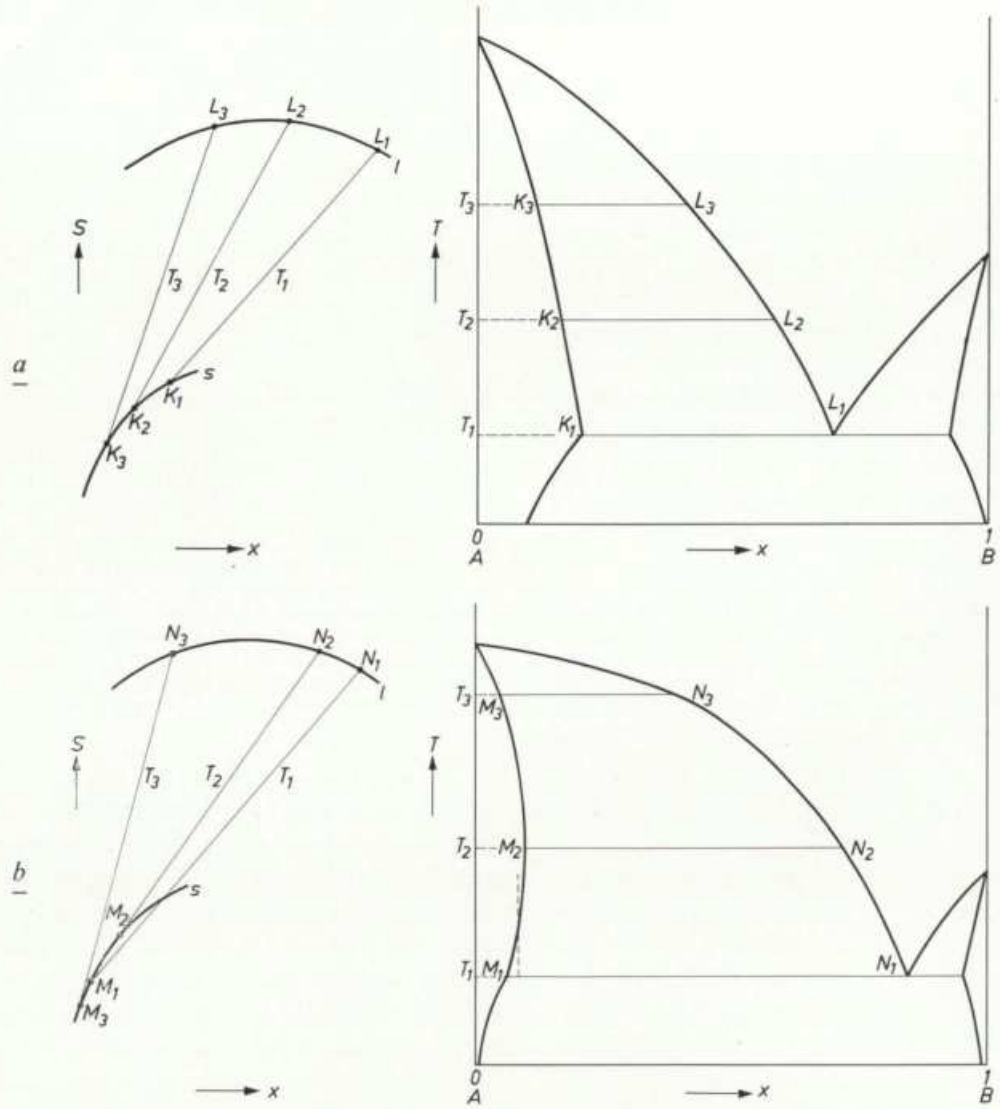

Fig. 23. Twee eutectische diagrammen die essentieel verschillen wat betreft het verloop van de linkse soliduscurve: *a*) een „normale" soliduscurve, *b*) een retrograde soliduscurve. Voor drie temperaturen T_1, T_2 en T_3 is links de ligging van de evenwichtslijnen KL en MN in het S-x-diagram van fig. 22 schematisch aangegeven. In *a* verplaatsen zowel K als L zich continu naar links. In *b* echter verplaatst M zich aanvankelijk naar rechts, tot de lijn MN in M_2 *raakt* aan de onderste curve, waarna de verdere verplaatsing analoog is aan die in *a*.

Nu weten we dat temperatuurverhoging de vorming bevordert van de toestand met de grootste entropie, en zo begrijpen we dat bij temperatuurverhoging van het verzadigde mengkristal K er zich vloeistof vormt. Aangezien de vloeibare faze minder A bevat dan het mengkristal, gaat dit gepaard met een verrijking aan A

We beschouwen thans het evenwicht voorgesteld door de lijn MN. Nu komen we, van M naar rechts gaande op deze lijn, *onder* de S-x-curve van de homogene mengkristalfaze. Dit betekent dat temperatuur*verhoging* van het verzadigde mengkristal *niet* tot vorming van de vloeibare faze leidt (althans niet direct).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Dit gebeurt nu bij temperatuur*verlaging*. De soliduscurve verloopt in dit geval zoals de linkse soliduscurve van fig. 23*b*: *eerst naar rechts* bij toenemende T, vervolgens ombuigend bij temperatuur T_2, en dan verder op „normale" wijze naar het smeltpunt toe. Dit wordt een „*retrograde soliduscurve*" genoemd.

Ook hier weer ter verduidelijking een schets van het verloop van de evenwichtslijn in het S-x-diagram. T_1 is wederom de eutectische temperatuur, bij temperatuur T_2 *raakt* MN juist aan de onderste curve; vanaf deze temperatuur is het gedrag weer „normaal".

We willen nu de aandacht vestigen op het volgende: stel dat we de ligging van MN in het S-x-diagram op een of andere wijze experimenteel bepaald hadden, doch dat dit gebeurd was bij een temperatuur *hoger* dan T_2. Zouden we ons hierop gebaseerd hebben voor een voorspelling van het al dan niet retrograad zijn van de soliduscurve, dan zouden we tot de verkeerde conclusie gekomen zijn! Hoe lager de temperatuur hoe groter de kans dat we beneden de — onbekende — temperatuur T_2 zijn. In principe kunnen we ons dus het best baseren op de ligging van MN bij de *eutectische temperatuur*.

Dat bij een systeem met een retrograde soliduscurve we inderdaad het ongewone verschijnsel kunnen teweegbrengen van vloeistofafscheiding door *afkoeling* is direct in te zien aan de hand van de stippellijn in fig. 23 *b*. Het bestaan van systemen met een retrograde soliduscurve is door Van Laar voorspeld [6], een kwart eeuw voor het eerste experimentele voorbeeld, onder grote verbazing en ongeloof, gevonden werd. In 1948 waren er een tiental bekend. Na de uitvinding van de transistor in datzelfde jaar zou dit aantal vele malen toenemen.

Door de opkomst van de transistor is nl. de aandacht gevestigd op Ge- en Si-kristallen waarin een uiterst geringe hoeveelheid vreemd materiaal is opgelost. Het is duidelijk uit fig. 22 dat een kleine oplosbaarheid van B in vast A, bij een behoorlijke oplosbaarheid van B in de vloeistof, bevorderlijk is voor het optreden van retrograde soliduscurves. Dit komt nog sterker naar voren als we bedenken dat dS/dx oneindig wordt voor $x = 0$. Op grond hiervan voorspelden wij dat, naarmate men erin zou slagen de methodes voor het bepalen van kleine (vaste) oplosbaarheden verder te verfijnen, steeds vaker het verschijnsel van de retrograde soliduscurve zou worden waargenomen [7]. Deze voorspelling is in het bijzonder bij het onderzoek aan Ge en Si bewaarheid geworden.

We hebben nog niet besproken hoe men de ligging van de evenwichtslijn in het S-x-diagram vaststelt, op grond waarvan op de beschreven wijze voorspeld kan worden of de soliduscurve al dan niet retrograad is. Men doet dit uitgaande van de liquiduscurves en de evenwichtscurves beneden de eutectische temperatuur in het T-x-diagram. Deze zijn heel goed experimenteel te bepalen; dit in tegenstelling tot de soliduscurves, waarover men vaak sterk in het ongewisse verkeert (de oorzaak hiervan behandelen we in deel II). Het is duidelijk dat men met behulp van de eerstgenoemde curves gemakkelijk kan bepalen wat de samenstelling is van de verschillende fazen van een eutectisch evenwicht. (Men realisere zich dit door een T-x-diagram van fig. 23 te beschouwen en daaruit de soliduscurves weg te denken.) Van de langs deze weg verkregen samenstellingen kan men in het geschematiseerde S-x-diagram van fig. 22 het hiermee overeenkomende punt op de S-kromme van de vaste faze en dat op de S-kromme van de vloeibare faze vinden, en daarmee (als verbindingslijn) de evenwichtslijn van het te onderzoeken systeem bij de eutectische temperatuur. Gelukkige omstandigheid dat het mogelijk is de ligging van deze evenwichtslijn te leren kennen juist bij de eutectische temperatuur!

Volledigheidshalve willen we hieraan toevoegen dat de vereiste kennis van de samenstelling van de fazen van het desbetreffende eutecticum impliciet enthalpiegegevens bevat. Dat behalve entropiegegevens ook enthalpiegegevens nodig zijn, begrijpe men uit het feit dat de soliduscurve evenwichtstoestanden weergeeft, waarvoor de vrije enthalpie bepalend is. Enthalpiegegevens wisselen sterk van systeem tot systeem, en ze zijn niet met redelijk profijt te schematiseren zoals de entropiegegevens. Echter, op de beschreven wijze kan men betrekkelijk gemakkelijk aan de nodige gegevens komen.

Hebben we zojuist gezien dat een mengkristal bij afkoeling vloeistof kan afscheiden, evenzo kan bij afkoeling *gas* worden afgescheiden. Aangezien het verschil in entropie tussen gas en vaste stof (sublimatie-entropie) groter is dan tussen vloeistof en vaste stof (smeltentropie) moet er een bijzonder kleine oplosbaarheid van het gas tegenover staan. Bekijken we de oplosbaarheid van *waterstof* in verschillende vaste metalen in evenwicht met waterstof van 1 atm, dan blijkt er een sterke tendens te bestaan voor de oplosbaarheid om af te nemen bij dalende temperatuur als ze ruwweg kleiner is dan 0,05 at.%, en om toe te nemen als ze groter dan 0,05 at.% is. We zien dus ook hier dat, in overeenstemming met onze theorie, hoe kleiner de oplosbaarheid is, hoe groter de kans op een "retrograad gedrag".

Na aldus een inzicht te hebben gegeven in de wijze waarop men tot kwalitatieve voorspellingen over binaire systemen kan komen, zullen we in deel II van dit artikel, dat in het volgende nummer van dit tijdschrift zal verschijnen, een meer kwantitatieve benadering van de binaire systemen laten volgen.

[6] J. J. van Laar, Z. phys. Chemie **63**, 216, 1908; **64**, 257, 1908.
[7] J. L. Meijering, Philips Res. Repts. **3**, 281, 1948.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Aanhangsel: enige kanttekeningen

Wij willen ervoor waarschuwen metastabiele toestanden te beschouwen als van weinig belang. Per slot van rekening is het merendeel van de zo talrijke organische verbindingen metastabiel: door omzettingen waarbij anorganische stoffen als H_2O, CO_2 enz. ontstaan, neemt G af. Zo is CS_2, een veel gebruikt organisch oplosmiddel, metastabiel ten opzichte van grafiet + zwavel. Maar bij kamertemperatuur is de ontledingssnelheid van CS_2 te klein om er hinder van te ondervinden.

Men kan nog een stap verder gaan en zeggen dat in feite alle elementen metastabiel zijn ten opzichte van (waarschijnlijk) ijzer. Weliswaar is het een grote stap van chemische omzettingen naar kerntransmutaties, maar een principieel verschil is er niet uit thermodynamisch oogpunt. Overigens laten we in dit artikel kerntransmutatie buiten beschouwing.

Indien we de twee componenten van binaire systemen niet in elkaar kunnen omzetten, zoals in het systeem Ag-Au en in het systeem $AgNO_3$-H_2O, mogen we de G-waarde van elk der beide componenten (die immers slechts op een constante na bepaald is), onafhankelijk van elkaar kiezen. Meestal kiest men dan de waarden van G even groot. De *minima* in de G-krommen hebben in deze figuren dan ook geen enkele fysische betekenis — wel de raakpunten op deze krommen.

Een bijzondere klasse vormen de systemen waarbij de componenten dezelfde chemische samenstelling hebben (isomeren of polymeren). Daar men ze in principe in elkaar kan omzetten, moet men rekening houden met een zeker verschil in de G-waarden der componenten. Het systeem acetaldehyde — paraldehyde gedraagt zich normaliter binair. Nu is paraldehyde een trimeer van acetaldehyde. Voegt men een spoortje zwavelzuur toe, dan wordt de instelling van een evenwicht tussen deze twee stoffen gekatalyseerd ($3C_2H_4O \rightleftarrows (C_2H_4O)_3$) en gedragen de mengsels zich als een enkelvoudige stof, met een scherp smelt- en kookpunt. In dit geval heeft het minimum van de G-x-kromme van een bepaalde faze wèl betekenis: bij de bijbehorende samenstelling is de faze het stabielst, en hierbij zal het evenwicht dus tot stand moeten komen. Een dergelijk systeem noemt men een pseudobinair systeem. Er is geen wezenlijk verschil tussen een binair systeem van isomeren dat zich onder bepaalde omstandigheden unair kan gedragen, en een „enkelvoudige" stof die zich onder bepaalde omstandigheden als een binair systeem kan gedragen. Een voorbeeld van het laatste is waterstof; bij lage temperaturen wordt de omzetting orthowaterstof $\rightleftarrows$ parawaterstof sterk vertraagd. Een ander voorbeeld is water. Sinds lange tijd is bekend dat men het kan opvatten als te bestaan uit (minstens) twee soorten moleculen. Maar doordat ze onder gewone omstandigheden snel in elkaar overgaan, gedraagt water zich toch als een unair systeem.

Als men onder omstandigheden werkt waarbij omzettingen „halfslachtig" verlopen (te langzaam voor unair gedrag, maar te snel voor binair gedrag), wordt de normale toepassing van thermodynamica en fazenleer niet meer goed mogelijk.

Een interessant voorbeeld van een pseudobinair systeem

Men is gewend bij een overgang tussen twee modificaties te denken aan modificaties met verschillende kristalstructuur. Dit blijkt merkwaardig genoeg niet altijd juist te zijn. Bij cerium heeft men bij 150 °K een overgangspunt gevonden tussen twee in de zijden gecenterde kubische modificaties. De modificaties verschillen vrij aanzienlijk in roosterconstante, ongeveer 6%. Bij dit op zichzelf reeds voldoende intrigerende feit voegt zich nog een ander. Onderzoekingen van Poniatovsky en van Beecroft en Swenson maken het zeer waarschijnlijk dat de overgangslijn

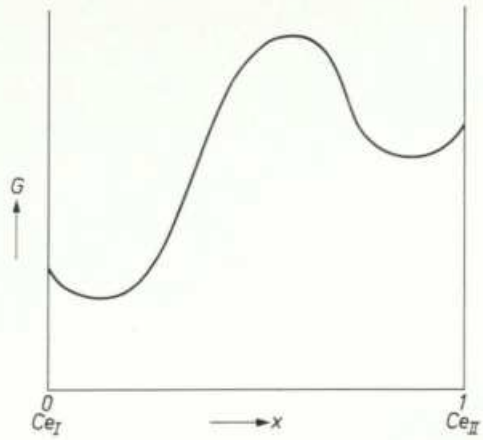

Fig. 24. Ter verklaring van het gedrag van cerium. Ce_I bestaat uit grotere atomen dan Ce_{II}.

tussen beide modificaties eindigt in een kritisch punt in de buurt van 300 °C en 12 000 atm [8]. Ook dit is onverwacht, omdat men gewend is bij een kritisch punt uitsluitend te denken aan vloeistof en damp.

Wat op het eerste gezicht raadselachtig lijkt, verduidelijkt zich als we cerium niet als een unair, maar als een pseudo-binair systeem beschouwen, bestaande uit twee soorten Ce-atomen. Overgang van de ene soort in de andere komt overeen met een overgang van een elektron uit de 4f-schil in de 5d-schil, waarbij het atoom kleiner wordt. Verondersteld moet worden dat de atomen snel in elkaar overgaan, en er zich steeds een bepaald evenwicht instelt. De G-x-kromme kan, bij bepaalde p en T, een vorm hebben als b.v. in fig. 17 de tweede curve van beneden. Maar we mogen het begin- en eindpunt van de kromme niet even hoog nemen, aangezien de atomen zich in elkaar omzetten. Daar dit snel gebeurt, speelt de dubbelraaklijn geen rol, en geeft het *laagste* G-minimum de concentratie aan waarbij het evenwicht zich instelt. Laten we aannemen dat de component met de kleinste atomen rechts staat (*fig. 24*). Bij verhoging van de druk zal het rechtse eindpunt van de kromme relatief zakken ten opzichte van het linkse eindpunt, en zal het linkse minimum naar rechts schuiven. Deze verhoging van de evenwichtsconcentratie van kleine atomen bij stijgende druk blijft niet continu doorgaan: bij een gegeven druk hebben we twee precies even lage G-minima. Dan bevinden we ons op de overgangslijn. Bij nog iets hogere druk geeft het *rechtse* minimum de stabielste toestand aan en stelt het evenwicht zich in bij de hierbij behorende concentratie.

Is evenwel de temperatuur zo hoog dat de G-x-kromme geen buigpunten vertoont (vgl. bovenste kromme in fig. 17), dan kan de verandering alleen nog maar continu gebeuren; we zijn dan boven de kritische temperatuur.

[8] E. G. Poniatovsky, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **120**, 1021, 1958; R. I. Beecroft en C. A. Swenson, Phys. Chem. Solids **15**, 234, 1960.

Samenvatting I. Behandeling van unaire en binaire systemen, voornamelijk als inleiding bedoeld. Bijzondere aandacht is besteed aan de afleiding van toestandsdiagrammen uit het verloop van de vrije enthalpie. Andere onderwerpen zijn: metastabiliteit, de verzadigde dampspanning als maat voor de stabiliteit, ontmenging, de evenwichtsconditie bij binaire systemen, het verband tussen chemische potentialen en partiële dampspanningen, de oplosbaarheid bij veranderende druk en bij veranderende temperatuur, een theorie over het ontstaan van eutectoïdische structuren in meteorieten, en ten slotte de voorspelling van de *retrograde soliduscurve* door Van Laar in 1908, welke in het bijzonder door onderzoekingen aan transistormaterialen juist is bevonden.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Kryogene produktie van ultrazuivere waterstof

S. Shaievitz

661.96:621.593

In de laatste jaren is in de industrie de vraag naar ultrazuivere waterstof aanzienlijk toegenomen. In het hier volgende artikel wordt een installatie beschreven waarmee men ultrazuivere waterstof op economische wijze kan produceren. Deze installatie stelt degenen die een relatief klein verbruik hebben, in staat te profiteren van voordelen die men tot nu toe alleen kon hebben bij produktie op grote schaal.

Inleiding

Met de groei van de elektronische industrie en met het toenemen van de eisen van bepaalde metaalfabrikanten is de vraag naar ultrazuivere waterstof (99,995 %) in de laatste jaren aanmerkelijk toegenomen. In het algemeen wordt ultrazuivere waterstof gebruikt voor het solderen van onderdelen in een atmosfeer waarin geen zuurstof, waterdamp, koolwaterstoffen en stikstof mogen voorkomen. Zo zijn b.v. de elektrische en magnetische eigenschappen van materialen waarvan men diverse elektronische schakelingselementen maakt, zeer gevoelig voor onzuiverheden van de orde van grootte van $1 : 10^6$ of minder. Men tracht dan ook alle materialen die bij de vervaardiging van deze schakelingselementen te pas komen, steeds zuiverder te maken. Andere toepassingen van ultrazuivere waterstof als beschermende atmosfeer in de elektronische industrie zijn b.v. de produktie van siliciumkristallen en dergelijke en het metalliseren van keramisch materiaal.

Ook enige meer gespecialiseerde toepassingen mogen niet onvermeld blijven. Bij de behandeling van moeilijk smeltbare metalen langs poedermetallurgische weg, blijkt een atmosfeer van ultrazuivere waterstof een gunstig effect te hebben. Hetzelfde geldt voor het walsen van molybdeen, wat zeer moeilijk is. Bepaalde metalen, zoals titanium, niobium, molybdeen, wolfraam, en hun legeringen, vormen bij hoge temperatuur ongewenste verbindingen met stikstof en zuurstof. Derhalve moet de waterstof die men gebruikt bij een warmtebehandeling van deze materialen, nagenoeg vrij zijn van verontreinigingen. Verder heeft men wel een atmosfeer van ultrazuivere waterstof gebruikt bij het zg. blank gloeien van niet-roestend staal, en ook blijkt deze nuttig te zijn bij de produktie van tinplaat [1].

Voor wie zeer veel waterstof nodig heeft, is de meest economische methode die van produktie ter plaatse volgens het „steam reforming" proces [2]; uit een oogpunt van capaciteit overtreft dit andere methodes. De grondstoffen voor dit proces, aardgas en stoom, zijn dikwijls gemakkelijk verkrijgbaar en goedkoop.

In het algemeen echter hebben de elektronische en de metaalindustrie geen grote hoeveelheden nodig (minder dan 150 m^3 van normale temperatuur en druk per uur). De investeringskosten van het „steam reforming" proces zijn dan te hoog. Indien zo'n bedrijf niet het geluk heeft gevestigd te zijn in de nabijheid van een fabriek waar waterstof elektrolytisch gemaakt wordt, is het afhankelijk van aanvoer door middel van cilinders of tankwagens. Deze laatste methode is echter ook niet bijzonder economisch, omdat de kosten van transport en distributie van betrekkelijk kleine hoeveelheden relatief hoog zijn, en omdat cilindergas dikwijls een verdere behandeling vereist om het in de ultrazuivere vorm te krijgen.

Het „steam reforming" proces bestaat uit twee trappen. In de eerste trap wordt aardgas (in hoofdzaak bestaande uit methaan) samen met stoom over een vaste katalysator geleid bij een druk van 20 atm en een temperatuur van 650-950 °C; daarbij ontstaan waterstof en koolstofmonoxide. In de tweede trap wordt het koolstofmonoxide verder met stoom behandeld; hierbij ontstaat eveneens waterstof, ditmaal met koolstofdioxide als bijprodukt. Deze tweede trap wordt gewoonlijk de „shift reaction" genoemd. Gewoonlijk wordt deze „shift reaction" toegepast in drie stappen, ten einde het gehalte aan koolstofmonoxide te verminderen tot ongeveer $1 : 10^5$ (10 p.p.m.).

Voor gebruik op een betrekkelijk kleine schaal kan men waterstof het meest economisch transporteren en hanteren in de vorm van vloeibare ammoniak. Daar ammoniak door diverse fabrieken op grote schaal ge-

S. Shaievitz, B. Chem. Eng., medewerker van Philips Laboratories, Irvington-on-Hudson, N.Y. (U.S.A.)

[1] Een overzicht van technieken waarin een atmosfeer van ultrazuivere waterstof gebruikt wordt, vindt men b.v. in Chemical Week, 103-121, 19 mei 1962, speciaal de blz. 120 en 121.

[2] Een beschrijving van het „steam reforming" proces kan men vinden in het aangehaalde artikel [1]. Zie ook Chem. Engng., 7 augustus 1961, blz. 62-64, of Brit. chem. Engng. **8**, 466-470, 1963.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

maakt wordt, kan ook de kleine gebruiker op die manier de daaraan verbonden voordelen hebben, gecombineerd met de lage vervoerkosten van vloeibare ammoniak. Het enige wat hem dan nog te doen staat, is het dissociëren van de ammoniak in een mengsel van 75% waterstof en 25% stikstof, en vervolgens de stikstof te verwijderen tot de waterstof de vereiste graad van zuiverheid heeft. De eerste stap levert geen moeilijkheden op: ammoniakdissociators zijn gemakkelijk verkrijgbaar. Voor de zuivering van het gas dat zij leveren, is in het Philipslaboratorium te Irvington een kryogeen proces ontwikkeld dat vrijwel geheel automatisch is en derhalve vrijwel geen bediening vereist. Dit proces zal hieronder beschreven worden.

Het kryogene zuiveringsproces

Het nieuwe kryogene zuiveringsproces omvat vier stappen, te weten:

1) het koelen van het gasvormige N_2-H_2-mengsel, ontstaan bij de dissociatie van ammoniak, tot ongeveer −193 °C, waarbij het grootste gedeelte van de stikstof condenseert;

2) het scheiden van de damp en het condensaat;

3) het uit de damp verwijderen van de resterende stikstof door middel van adsorptie bij lage temperatuur; en

4) de isotherme regeneratie van de adsorbers, door middel van een behandeling met waterstof van lage druk. Aan de hand van het schema (*fig. 1*) zullen we nu een gedetailleerde beschrijving van het proces geven.

Bij punt *A* (links in de figuur) wordt gedissocieerde ammoniak samengebracht met waterstof die gebruikt is voor het schoonmaken van een adsorber, en naar de compressor *B* geleid. Dit gasmengsel, dat een druk heeft van 0,3 atm en dat bestaat uit 24% stikstof en 76% waterstof, passeert eerst de koeler *C* die de compressiewarmte afvoert, en vervolgens één van een tweetal ammoniakadsorbers *D*. Deze adsorbers dienen voor het verwijderen van sporen van niet-gedissocieerde ammoniak en van vocht die aanwezig kunnen zijn in het gas. In de grote warmtewisselaar *E* wordt het gas door de uitstromende gassen afgekoeld tot enkele graden boven het dauwpunt. Daarna wordt het verder afgekoeld, tot ongeveer −193 °C, wanneer het door de spiraal *F* stroomt die zich in de met vloeibare stikstof gevulde tank *G* bevindt. In deze spiraal condenseert het gas ten dele; hierbij daalt de stikstofconcentratie van de damp van 24% tot 7½%; in de vloeibare stikstof bevindt zich ongeveer 12½% waterstof in oplossing. De damp en de vloeistof worden van elkaar gescheiden in de ruimte *H*. Deze ruimte bevindt zich eveneens in de vloeibare stikstof. De damp die *H* verlaat, stroomt door één van de twee automatisch bediende adsorbers *Ads* (in de getekende situatie, adsorber *Ads 1*). Hierbij wordt vrijwel alle stikstof verwijderd.

Bij het punt *I* (rechts bovenaan) wordt de stroom van gezuiverde waterstof in tweeën gesplitst. Het grootste deel gaat door één van een tweetal adsorbers *K*, waarbij het resterende spoor stikstof zo goed mogelijk verwijderd wordt. De zuiverheid van de gasstroom die *K* verlaat, kan beter zijn dan $1:10^5$ (10 p.p.m.). Het schoonmaken van de adsorbers *K* geschiedt op de conventionele wijze met handbediening. Daar de hoeveelheid stikstof die zij moeten opnemen klein is, kunnen de adsorbers *K* gemakkelijk zo groot gemaakt worden dat reinigen slechts eenmaal per dag nodig is. Bij het passeren van de warmtewisselaar *E* wordt de aldus verkregen zuivere waterstof verwarmd tot een temperatuur die niet veel lager is dan de kamertemperatuur. Het overdrukventiel *V4* in de uitgangsleiding *L* zorgt ervoor dat de druk in de installatie op peil blijft.

De andere fractie van de waterstofstroom — deze is ten hoogste 30% van de totale stroom — expandeert door de kraan *V1* tot een druk van iets meer dan 1 atm. Deze stroom wordt gebruikt om een van de twee adsorbers schoon te maken (in de getekende situatie adsorber *Ads 2*). Dit schoonmaken geschiedt isotherm, d.w.z. het gebeurt bij dezelfde temperatuur als de adsorptie, en wel door de adsorber te behandelen met zuivere waterstof van lagere druk. Deze regeneratiemethode is gekozen omdat ze de mogelijkheid biedt van automatische bediening, waardoor de kostprijs van de geproduceerde waterstof aanmerkelijk gereduceerd kan worden. Uiteraard kan de installatie alleen continu automatisch werken wanneer er tussen het debiet van de beide waterstofstromen een bepaalde verhouding bestaat (zie Aanhangsel).

De adsorbers zijn in de vloeibare stikstof in het vat *G* geplaatst om twee redenen. In de eerste plaats voert het bad de adsorptiewarmte af. Als de in werking zijnde adsorber (*Ads 1* in de figuur) in temperatuur zou kunnen stijgen, zou zijn adsorptiecapaciteit afnemen. Evenzo voert het stikstofbad de koude af — de „desorptiewarmte" — die vrijkomt in de adsorber die schoongemaakt wordt. Een afkoeling van deze adsorber zou een reiniging door gas van lage druk bemoeilijken. Het gas dat *Ads 2* verlaat, en dat dus bestaat uit waterstof en uit de stikstof die uit de adsorber is vrijgekomen, wordt in *E* verwarmd en teruggevoerd naar de compressor.

De vloeibare stikstof in het vat *H* wordt geregeld afgevoerd en door middel van de automatisch werkende kraan *V2* naar *G* geleid. Een deel van de vloeibare stikstof en alle opgeloste waterstof verdampen daarbij. Deze dampen, plus de damp die ontstaat doordat de vloeistof in *G* kookt, verlaten de tank. Een koudgaskoelmachine *M* condenseert een deel van de stikstofdamp; de gevormde vloeistof keert terug naar de tank. De resterende dampen worden in de warmtewisselaar *E*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

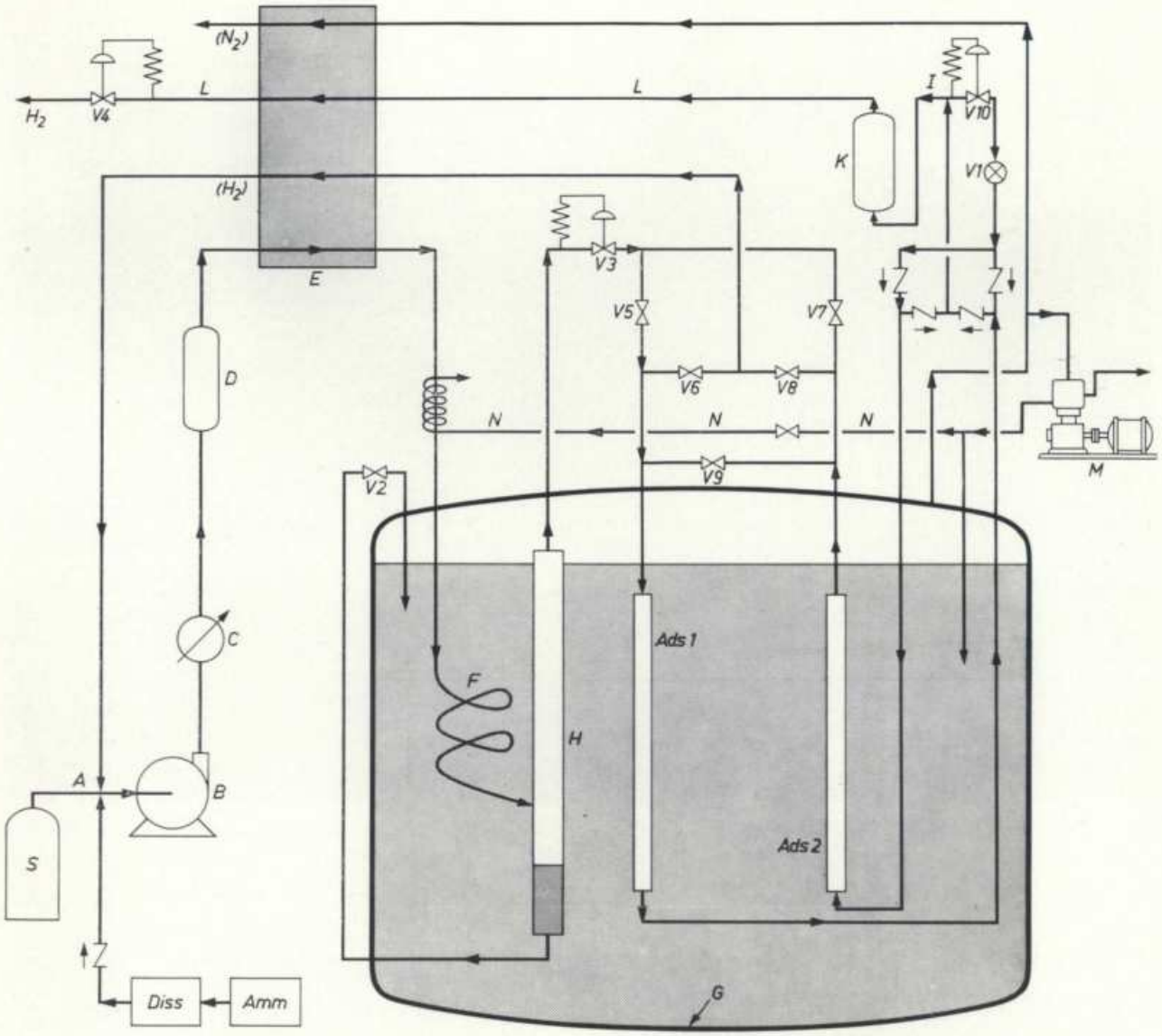

Fig. 1. Schema van generator voor ultrazuivere waterstof. *Amm* voorraadvat met ammoniak. *Diss* ammoniakdissociator. *B* compressor; deze comprimeert het gasmengsel tot 60 atm. *C* koeler. *D* paar ammoniakadsorbers (alkali-aluminosilicaat), om de beurt in werking. *E* warmtewisselaar. *F* condensatiespiraal. *G* tank voor vloeibare stikstof. *H* vat voor het scheiden van vloeistof en damp, tevens expansievat. *Ads 1* en *Ads 2* de voornaamste stikstofadsorbers (silicagel), om de beurt in werking. *I* punt waar de gasstroom zich splitst. *K* tweetal kleine stikstofadsorbers (alkali-aluminosilicaat). *L* uitgangsleiding. *M* koudgaskoelmachine. Het grootste deel van de vloeibare stikstof die *M* produceert, wordt teruggevoerd naar de tank *G*, het andere deel vloeit door de leiding *N*, koelt het gasmengsel voordat dit de spiraal *F* binnengaat, en stroomt vervolgens in gasvorm door de met isolatiemateriaal gevulde ruimte waarin de kryogene apparatuur is ondergebracht. Op deze wijze worden condenseerbare gassen die aanwezig zijn in de atmosferische lucht en die de warmte-isolatie zouden kunnen verminderen, uit het inwendige van deze ruimte verwijderd. *S* expansievat. *V* kranen — *V1* expansiekraan; *V2, 3, 4* en *10* overdrukventielen; *V5-9* elektromagnetische kranen die bediend worden door een schakelklok (niet getekend), voor het automatisch overschakelen van de ene stikstofadsorber op de andere.

Niet getekend zijn twee niveau-indicateurs; de ene regelt het vloeistofniveau in de tank door *M* te starten, respectievelijk stop te zetten, de andere opent *V2* wanneer het vloeistofniveau in *H* een zekere hoogte heeft bereikt.

verwarmd en verlaten de installatie. Een van de doelstellingen bij de ontwikkeling was ervoor te zorgen dat er zo weinig mogelijk waterstof verloren gaat. Dit is alleen het geval met de waterstof die in de vloeibare stikstof wordt opgelost tijdens de condensatie bij hoge druk (60 atm). Ongeveer 95% van de waterstof wordt teruggewonnen. In *fig. 2* ziet men een proefinstallatie die gebouwd is gedurende de ontwikkeling.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

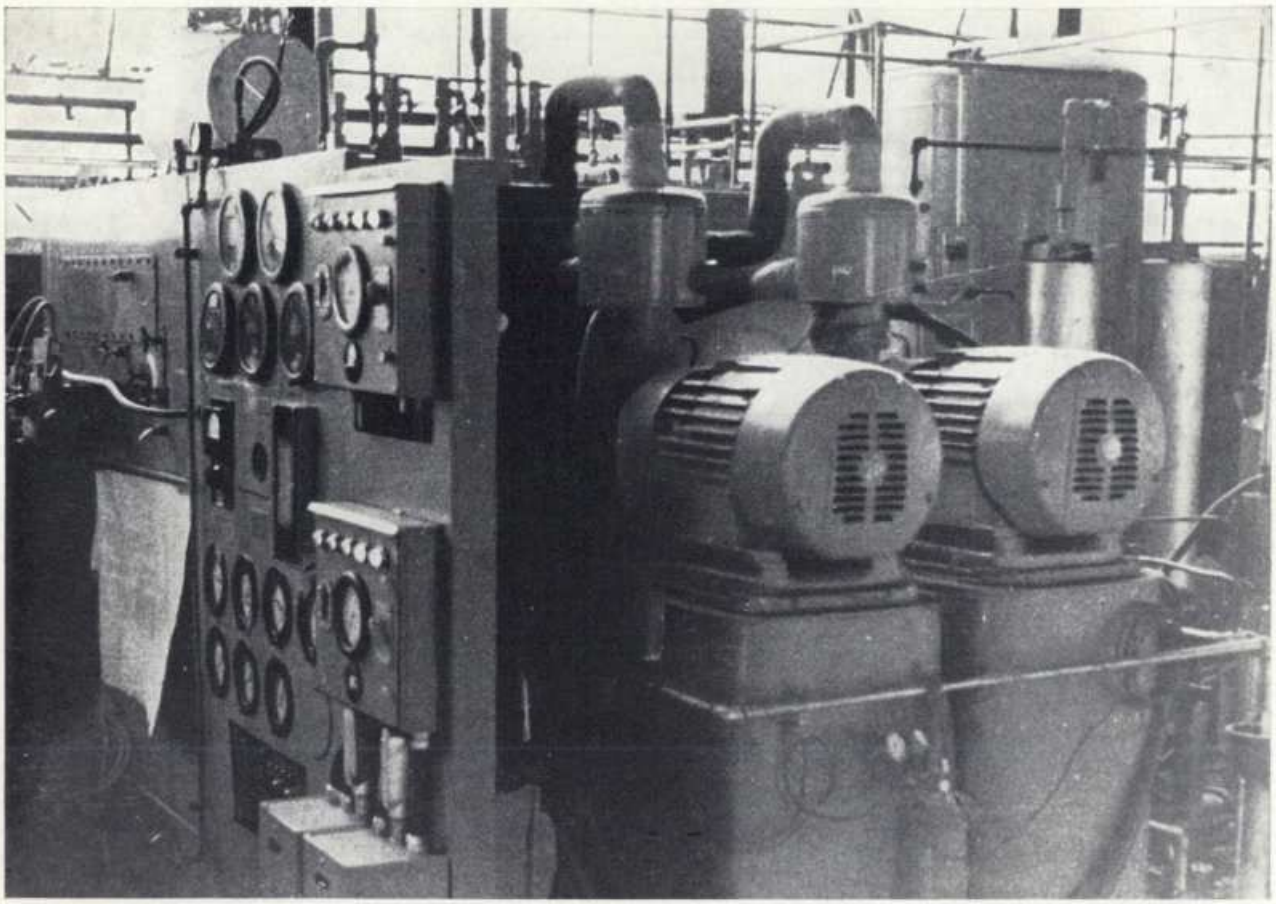

Fig. 2. Foto van proefinstallatie [3]. Op de voorgrond ziet men twee koudgaskoelmachines van het type Norelco „Cryogenerator", die samen de functie van *M* (fig. 1) vervullen [4].

Keuze van de druk

De belangrijkste parameter van het proces is wel de druk van de compressor. Behalve het met de druk toenemen van de bedrijfs- en installatiekosten moeten er nog verscheidene factoren in aanmerking genomen worden. In *fig. 3* kan men zien hoe bij het waterstof-stikstofsysteem de samenstelling van damp en vloeistof bij 80 °K afhangt van de druk. Aanvankelijk neemt de waterstofconcentratie in de dampfaze snel toe met toenemende druk, totdat bij 20 atm een concentratie van ongeveer 90% bereikt is. Vervolgens blijft de concentratie tot 110 atm ongeveer constant — de waarde beweegt zich tussen 90% en 93% — om daarna weer te dalen, totdat bij 182 atm de kritische druk is bereikt. De waterstofconcentratie is dan 55%. Ware het verwijderen van stikstof de enige factor die een rol speelt bij de keuze van de druk, dan zou een waarde van ongeveer 25 atm geschikt zijn; het kiezen van een hogere druk geeft slechts een geringe verbetering. Zoals in het Aanhangsel nader wordt toegelicht, hangen echter de prestaties van de adsorbers af van de verhouding van de drukken waarbij adsorptie en desorptie plaatsvinden: voor het continu in werking zijn is een minimum-

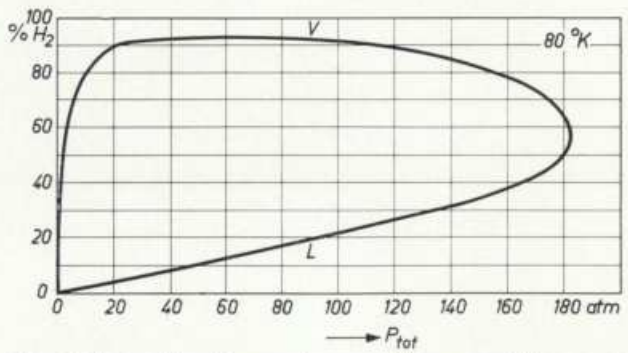

Fig. 3. Het verband tussen de evenwichtssamenstelling en de druk van een mengsel van waterstof en stikstof bij 80 °K. *V* damptak, *L* vloeistoftak van de kromme.

verhouding noodzakelijk, en verder krijgt men een zuiverder produkt naarmate de drukverhouding groter is. Anderzijds zijn er verscheidene factoren die een bovengrens stellen aan deze drukverhouding. Zoals men in fig. 3 kan zien, neemt het waterstofgehalte van de dampfaze tamelijk snel af als de druk hoger wordt dan 100 atm. Bovendien neemt de concentratie van de in vloeibare stikstof opgeloste waterstof toe met toenemende druk. Dit laatste effect leidt tot een verlaging

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van de produktie en een vermindering van de teruggewonnen fractie. Ten slotte moet ook het compressievermogen in aanmerking genomen worden. Al deze factoren tegen elkaar afwegend, zijn we gekomen tot een werkdruk van 60 atm.

Het schakelen van de adsorbers

De wijze waarop het automatisch schakelen van de adsorbers geschiedt, vereist enige toelichting. Veronderstel dat bij de adsorber *Ads 1* de werkdruk (60 atm) heerst en dat adsorber *Ads 2* schoongemaakt wordt bij lage druk (1,2 atm). In het schema kan men nagaan dat de kranen zich dan in de volgende positie bevinden: *V5* open, *V6* gesloten, *V7* gesloten, *V8* open, en *V9* gesloten. Het overschakelen van de ene adsorber op de andere geschiedt nu in twee stappen: 1) het gelijkmaken van de drukken, en 2) het doen stijgen van de druk in de ene adsorber en het doen dalen in de andere. Bij de eerste stap zijn de kranen *V5*, *V6*, *V7* en *V8* gesloten en is *V9* open. Hierdoor wordt de druk in *Ads 1* en *Ads 2* gelijk. Gedurende deze periode neemt de druk in het vat *H* toe, daar de compressor uiteraard doorwerkt. Uit fig. 3 kan men afleiden dat het gewenst is deze drukverhoging zo klein mogelijk te houden omdat de evenwichtsconcentratie van stikstof in de damp boven 60 atm toeneemt met toenemende dampdruk. Om deze reden is het vat *H* zo gedimensioneerd dat het als expansievat kan fungeren en dus een al te grote toeneming van de druk kan voorkomen. De tweede stap van de schakeloperatie is het opnemen van adsorber *Ads 2* in het adsorptiedeel van de cyclus en adsorber *Ads 1* in het desorptiedeel. Om dit te realiseren, worden de kranen *V6* en *V7* geopend en *V5*, *V8* en *V9* gesloten. Op het ogenblik waarop dit gebeurt, hebben *Ads 1* en *Ads 2* dezelfde druk nl. ongeveer de helft van de werkdruk. Daarna daalt de druk in *Ads 1* verder en die in *Ads 2* neemt toe tot de waarde van de werkdruk. Een op de zuigleiding van de compressor aangesloten expansievat (*S* in fig. 1) voorkomt een te grote toeneming van de druk wanneer het gecomprimeerde gas uit *Ads 1* wegstroomt. Een terugslagklep voorkomt dat er gas terug kan stromen naar de ammoniakdissociator.

Tussen het vat *H* in de tank en de kranen die het overschakelen van de ene op de andere adsorber verzorgen, bevindt zich nog een overdrukventiel (*V3*). Dit zorgt ervoor dat de druk in *H* steeds ten minste gelijk is aan de werkdruk. Was deze kraan niet aanwezig, dan zou bij de tweede stap van het omschakelen bij het openen van *V7* de druk in *H* plotseling sterk dalen. Zoals uit fig. 3 volgt, zou dit leiden tot het verdampen van een hoeveelheid vloeibare stikstof in het vat *H* en het optreden van een hogere stikstofconcentratie in de damp. Bovendien zou het plotselinge opbruisen van de vloeibare stikstof kunnen leiden tot vorming van schuim. Hierdoor zou er vloeistof in de adsorbers kunnen komen, waardoor deze verontreinigd zouden worden.

Het overdrukventiel *V10* heeft twee functies. Gedurende het overschakelen van de ene op de andere adsorber voorkomt dit ventiel dat de adsorber die bezig is in werking te komen (*Ads 2*), leegloopt in de periode waarin de druk juist moet toenemen tot de werkdruk. De kraan voorkomt ook dat er gas stroomt naar de andere adsorber (*Ads 1*), die immers juist verder moet leeglopen voordat de reiniging bij lage druk kan plaatsvinden. Het vloeistofniveau in de tank met vloeibare stikstof wordt automatisch geregeld door een niveau-aanwijzer (in fig. 1 niet getekend) die de koelmachine in- en uitschakelt.

De proefinstallatie die gebouwd is gedurende de ontwikkeling van de waterstofgenerator en die men afgebeeld vond in fig. 2, verschilde daarin van het uiteindelijke ontwerp dat een ietwat verschillende methode was toegepast voor het schoonmaken van de adsorbers *Ads*; verder ontbraken de stikstofadsorbers *K*. Desalniettemin werd reeds een zuiverheid van meer dan 99,92% bereikt.

Aanhangsel: Berekening van de voor het reinigen vereiste waterstofstroom

Zoals vermeld werd, wordt om economische redenen de geadsorbeerde stikstof niet uit de adsorbers verwijderd door verhitting — de conventionele methode — maar door verlaging van de druk; hierdoor is automatische bediening mogelijk. We zullen nu nagaan hoe sterk de voor het reinigen dienende stroom waterstofgas moet zijn om een adsorber te kunnen ontdoen van evenveel waterstof als de in werking zijnde adsorber in dezelfde tijd opneemt.

Het uitgangspunt van onze beschouwingen is de formule:

$$y = \varepsilon \frac{P_0}{P_{tot}}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

waarin y de molfractie is van stikstof in de dampfaze, P_0 de dampdruk van zuivere stikstof bij de temperatuur in kwestie, P_{tot} de totale druk van het gasmengsel en ε een evenredigheidsfactor. Een formule van deze vorm kan zowel gebruikt worden voor de beschrijving van een binair vloeistof-dampsysteem als voor de adsorptie van één component van een binair gasmengsel [4]. In het eerste geval is de factor ε de verhouding van de molfractie van de condenseerbare component (in ons geval stikstof) die aanwezig is in de damp, en de waarde die deze molfractie zou hebben als we met een ideaal mengsel te doen hadden. De factor ε geeft dus aan in welke mate het gedrag van het mengsel afwijkt van dat van een ideaal mengsel; voor het laatstgenoemde is $\varepsilon = 1$. Waar formule (1) gebruikt wordt met betrekking tot een adsorptieproces, zullen we de factor ε voorzien van een index a.

[*] „Norelco" is het merk van North American Philips Co.

[3] Deze proefinstallatie, gebouwd voor Hamler Industries, door Cryogenerators Division van North American Philips Co., is geruime tijd in werking geweest bij Commercial Steel Treating Co., Detroit, Mich. (U.S.A.).

[4] Zie M. J. Hiza en A. J. Kidnay, Advances in cryogenic engineering **8**, 174-182, 1963.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Veronderstelt men dat de stikstofconcentratie in het produkt verwaarloosbaar is tegenover die in het toestromende gasmengsel, dan kan de voorwaarde voor het continu in werking zijn van de adsorbers — verwijderde hoeveelheid = in dezelfde tijd geadsorbeerde hoeveelheid — uitgedrukt worden door de formule:

$$y_I W_I = y_{II} W_{II} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In deze formule is

W_I = de gasstroom gedurende de adsorptie (grammoleculen mengsel per tijdseenheid),

W_{II} = de gasstroom gedurende de reiniging (idem),

y_I = stikstofconcentratie (molfractie) van het gas dat gedurende de adsorptie aan de adsorber wordt toegevoerd,

y_{II} = stikstofconcentratie (idem) van het gas dat gedurende de reiniging de adsorber verlaat; y_{II} wordt constant verondersteld.

Met behulp van formule (1), zoals deze geldt voor het adsorptieproces, kan men uit formule (2) afleiden:

$$\frac{W_{II}}{W_I} = \frac{(\varepsilon_a/P_{tot})_I}{(\varepsilon_a/P_{tot})_{II}} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De waarde van de breuk W_{II}/W_I kan berekend worden wanneer we veronderstellen dat de verhouding van de ε_a-waarden voor de twee onderhavige drukken dezelfde is als die van de corresponderende ε-waarden voor een vloeistof-dampsysteem. Daar adsorptie als een soort condensatieproces beschouwd kan worden, is dit voor het maken van een schatting een redelijke veronderstelling. Berekening van laatstgenoemde ε-waarden levert: $\varepsilon(1\text{ atm}) = 1$ en $\varepsilon(60\text{ atm}) = 4{,}2$, waaruit volgt: $W_{II}/W_I = 0{,}091$. Een reinigende waterstofstroom van slechts ongeveer 9% van de stroom die tijdens de adsorptie passeert, is dus in theorie groot genoeg om de installatie continu te laten werken. Hoewel dit getal slechts berust op een ruwe schatting, demonstreert de lage waarde ervan toch duidelijk de technische bruikbaarheid van het isotherme adsorptie-desorptieproces.

Samenvatting. Men heeft een economisch werkende installatie ontwikkeld die in staat is ultrazuivere waterstof (99,995%) te produceren met een opbrengst van 300 m³ (NTP) per uur (of minder). Het ontwerp van deze waterstofgenerator is het resultaat van experimenteel werk in het Amerikaanse Philipslaboratorium te Irvington en van praktische ervaring die opgedaan is met een proefinstallatie. Het proces bestaat in hoofdzaak uit twee stappen, te weten 1) het dissociëren van ammoniak in waterstof en stikstof, en 2) het afscheiden van stikstof uit het gasmengsel. Deze afscheiding wordt voornamelijk tot stand gebracht door het mengsel te koelen tot 80 °K bij een druk van 60 atm. Men verkrijgt dan een vloeistof die in hoofdzaak uit stikstof bestaat en een damp die in hoofdzaak uit waterstof bestaat. Voor de uiteindelijke zuivering worden adsorbers gebruikt, namelijk twee adsorbers die zich bevinden in de tank met vloeibare stikstof en een tweede paar in de uitgangsleiding. Wanneer één adsorber van het eerstgenoemde paar in werking is (bij 60 atm), wordt de andere bij dezelfde temperatuur gereinigd bij lage druk, en omgekeerd. De voor het reinigen vereiste fractie van de geproduceerde stroom waterstof bedraagt theoretisch slechts 9%. Deze fractie wordt teruggeleid naar de ingang. De andere adsorbers worden op de gebruikelijke wijze gereinigd.

Jaargang 26, 1964/65, no. 1 blz. 1-32 Verschenen 11 september 1964

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!